Über den Zustand von Elektrolyten in Pyridin und anderen Lösungsmitteln.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Kenneth S. Caldwell

aus **Cheshire** (England).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Ostwald.

Leipzig, den 24. Juli 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen Eltern.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

I. Leitfähigkeit von Säuren und Pseudosäuren in Pyridin . . 9

Zusammenfassung 28

II. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit 30

Zusammenfassung 57

III. Einfluß von Pyridin und anderen Lösungsmitteln auf die Jonenbeweglichkeit 59

Anhang: Indirekter Nachweis von Aci-Nitroformester 72

Einleitung.

Bekanntlich hängt die Fähigkeit der Elekrolyte, den elektrischen Strom zu leiten, in hohem Grade von der Natur des Lösungsmittels ab. So kann die Anordnung einer Reihe von Elektrolyten nach ihrer Leitfähigkeit in dem einen Medium eine ganz andere sein, als in einem anderen.

Während z. B. Pikrinsäure, Oxalsäure und Dichloressigsäure nach Schall[1]) bei gleichmolekularer Verdünnung in Wasser fast gleich gut leiten, ist das Leitvermögen ihrer Lösungen in Methylalkohol sehr verschieden. Godlewski und andere Forscher haben diese Erfahrung bestätigt und erweitert.

Hantzsch und Voegelen fanden speziell bei Pseudosäuren eigentümliche und andere Verhältnisse als bei echten Säuren: Die Leitfähigkeit von echten Säuren nimmt bei Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung stärker ab, als die von Pseudosäuren mit Jonisationsisomerie. Wenn also eine echte Säure und eine Pseudosäure in wässeriger Lösung (fast) dieselbe elektrische Leitfähigkeit besitzen, so ist doch, in alkoholischen und in wässerigen alkoholischen Lösungen, die Pseudosäure ein besserer Leiter als die betreffende echte Säure. Die Resultate von Schall befinden sich in bezug auf organische Säuren und Pseudosäuren in vollständiger

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 701 (1894).

Übereinstimmung mit denjenigen von Hantzsch und Voegelen.

Diese Abnormität, die ein — allerdings nur empirisches — Charakteristikum von Pseudosäuren ist, gab den Anlaß, echte Säuren und Pseudosäuren auch in anderen Medien auf ihre Leitfähigkeit vergleichend zu untersuchen.

Die von mir angestellten Versuche haben in methylalkoholischer Lösung kein wesentlich neues Resultat ergeben. Auch in Piperidinlösung deshalb nicht, weil die Leitfähigkeit der meisten Stoffe in diesem Amin äußerst gering ist. Dagegen erwies sich Pyridin als ein sehr geeignetes Medium. Im Unterschied zu den echten Säuren weisen Pseudosäuren, von denen mehr als 50 untersucht wurden, in Pyridinlösung charakteristische Eigentümlichkeiten und Unterschiede des Leitvermögens auf, namentlich auch bei verschiedenen Temperaturen.

Die erhaltenen Resultate sollen am Schlusse zusammengestellt und diskutiert werden.

Über elektrische Leitfähigkeitsmessungen in Pyridinlösung ist bisher folgendes bekannt: v. Laszcynski und v. Gorski[1]), sowie Lincoln[2]) haben die elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen anorganischen Salzen, Carraca und Levi[3]) die von Kaliumjodid bei verschiedenen Temperaturen, H. Ley die von Kupferchlorid[4]) und Quecksilbernitroform[5]), in Pyridin gemessen.

Wichtig sind auch die Resultate von Franklins und Kraus's umfassender Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Stoffe in flüssigem Ammoniak, wonach z. B. manche Nitroverbindungen fast so gut wie binäre Salze leiten. Auf diese Arbeit, sowie auf die von Walker, Archibald und Mc. Intosh über flüssige Halogen-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 289 (1897).
[2]) Journ. of Phys. Chem. **3**, 471 (1899).
[3]) Gazz. Chim. **32**, II, 44 (1902).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 83 (1897).
[5]) Berl. Ber. **38**, 974 (1905).

wasserstoffsäuren als Lösungsmittel,[1]) wird in der allgemeinen Diskussion Bezug genommen werden.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile:

1. Leitfähigkeit von echten Säuren und von Pseudosäuren in Pyridinlösung,
2. Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Pyridin und anderen Medien,
3. Einfluß von Pyridin und anderen Lösungsmitteln auf die Jonenbeweglichkeit.

Leitfähigkeit von Säuren und Pseudosäuren in Pyridin.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von Kohlrausch ausgeführt. Zur Messung der kleineren Widerstände wurde die Genauigkeit verzehnfacht durch Vorschaltung eines Widerstandes, der 9mal so viel als der des Brückendrahtes betrug. Zu diesem Zweck wurde durch Einschaltung eines parallelen Drahtes der Widerstand des Brückendrahtes genau gleich 10 Ohm gemacht. Die Einstellung war auf $\pm$ 0,1 Teilstrich richtig. Vorgeschaltet wurde ein Widerstand von 90 Ohm. Die Brücke wurde wie gewöhnlich kalibriert.

Die Leitfähigkeitsgefäße wurden wie bei den Versuchen mit Alkohol mit blanken Platinelektroden versehen und mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, um die Messungen trotz der Flüchtigkeit des Pyridins auch bei höheren Temperaturen (bis zu 100°) ausführen zu können. Die Kapazität der Gefäße wurde durch eine verdünnte Essigsäurelösung während der Versuche wiederholt mit der eines Arrheniusgefäßes

[1]) Journ. of Chem. Soc., 1904, S. 1103.

direkt verglichen, dessen Kapazität mit einer Chlorkaliumlösung ermittelt wurde.

Das zuerst angewandte Pyridin war das reinste käufliche Präparat „Pyridin Kahlbaum“. Dasselbe wurde zur völligen Entwässerung drei bis vier Stunden lang mit Kali gekocht und danach über frischem Kali fraktioniert. Trocknen über Natrium ist wegen der bekannten Bildung von Dipyridin und Piperidin nicht angängig. Wie später gefunden wurde, lieferte auch das billigere „Pyridin I“ von Kahlbaum, nachdem es auf dieselbe Weise gereinigt worden war, dieselben Resultate.

Die spezifische Leitfähigkeit betrug $0{,}68 \times 10^{-7}$.[1])

Ebenso sorgfältig wurden auch die zu untersuchenden Substanzen gereinigt, namentlich stets über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Leitfähigkeiten sind überall auf reziproke Ohm bezogen.

1. Stärkste anorganische Säuren und Sulfonsäuren.

Diese Säuren sind natürlich, gleich allen anderen starken Säuren, in Pyridinlösung als Pyridinsalze vorhanden, und wurden deshalb auch der Bequemlichkeit halber in Form dieser festen Salze abgewogen und gelöst. Dennoch ist hier wie bei den später folgenden schwachen Säuren wegen der Bequemlichkeit des Vergleiches in den Tabellen stets die Säure und nicht das Pyridinsalz angeführt.

Pyridonium-Chlorid und -Bromid sind zerfließlich; sie wurden aus Alkohol umkristallisiert, mit reinem Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das nicht zerfließliche Jodid wurde vorher durch Auswaschen mit Äther von etwas freiem Jod befreit. Pyridoniumnitrat ist nicht zerfließlich und läßt sich auf 100° erhitzen, ohne im Gewicht merklich zu verlieren. Dagegen ist Pyridoniumsulfat sehr zerfließlich und wurde deshalb nicht untersucht. Azobenzol-p-Sulfosäure, die mit 3 Mol. Wasser kristallisiert,

[1]) Vergl. Ley, Berl. Ber. **38**, 975.

wurde bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz entwässert, und dann ihre Reinheit durch Titration der roten Lösung nach Mohr (mit Kaliumjodid und Kaliumjodat) festgestellt. Sulfanilsäure wurde ebenfalls bei 100° entwässert.

Diese Säuren wurden in reinem Pyridin bei V_{32} und V_{64} sowie in einem Gemisch von 50 Volum-Prozent Pyridin und Wasser bei 25° untersucht.

Tabelle 1.

	Pyridin 100%ig		50%ig
	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
Chlorwasserstoffsäure .	1,16	1,42	62,9
Bromwasserstoffsäure .	7,12	8,42	61,1
Jodwasserstoffsäure . .	27,4	31,2	51,0
Salpetersäure	8,38	10,2	62,2
Azobenzol-p-Sulfosäure	8,68	10,5	36,2
Sulfanilsäure	—	4,2	39,2

Wie man sieht, leitet Chlorwasserstoffsäure (bezw. Pyridoniumchlorid) wenig, Bromwasserstoffsäure (bezw. Pyridoniumbromid) erheblich besser. Salpetersäure und die Sulfonsäure noch ein wenig stärker, während Jodwasserstoffsäure (bezw. Pyridoniumjodid) ein vorzüglicher Elektrolyt ist.

Zusatz von Wasser verstärkt die Leitfähigkeit und zwar bei den schlechtesten Elektrolyten am stärksten, sodaß deren Unterschiede, wenigstens bei den vier anorganischen Säuren geringer werden. Auffallend ist nur, daß bei den Halogenwasserstoffsäuren die Reihenfolge in 50%igem Pyridin umgekehrt ist.

2. Konstitutiv unveränderliche organische Säuren.

Von denselben brauchten wegen ihres sehr gleichmäßigen Verhaltens und ihrer sehr geringen Leitfähigkeit in reinem Pyridin nur wenige Repräsentanten untersucht zu werden; gewählt wurden folgende, die nach steigender

Leitfähigkeit angeordnet sind. Die Löslichkeit dieser Säuren in Pyridin ist meist so gering, daß sie in stärkeren Konzentrationen nicht untersucht werden konnten.

Tabelle 2.

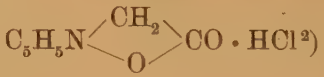
	Pyridin 100 %ig		50 %ig	Affinitätskonstante in Wasser
	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	
Phenylessigsäure .	0,014	0,018	33,1	0,005
Zimtsäure	0,015	0,027	34,1	0,004
Benzoesäure . . .	0,022	0,028	37,0	0,006
o-Nitrobenzoesäure .	0,075	—	37,3	0,616
$^1/_2$Oxalsäure[1]) . .	0,219	—	μ_{67} 40,8	—

Die Chloressigsäuren wurden auch untersucht; sie geben aber keine konstanten Werte, da sie mit Pyridin langsam reagieren, wie folgende Zahlen zeigen.

Monochloressigsäure:

nach 10 Minuten $\mu_{32} = 0{,}38$
„ 3 Stunden „ $= 0{,}66$
„ 24 „ „ $= 0{,}80$

Diese Zunahme der Leitfähigkeit ist wahrscheinlich auf die Bildung von Pyridinbetäin und Salzsäure



zurückzuführen.

Trichloressigsäure ergab kurz nach der Auflösung die Leitfähigkeit $\mu_{32} = 1{,}12$: dieser Wert nahm aber schnell ab und war nach einigen Stunden auf 0,036 gesunken.

Noch schlechter als die Carbonsäuren leiten natürlich die viel schwächer sauren Phenole; ihre Leitfähigkeit in

[1]) Bei der Oxalsäure bedeutet μ_{32}, resp. μ_{67} Lösungen von 1 Gramm-Äquivalent in 32 resp. 67 Liter.

[2]) Vergl. Simon und Dubreuil, Compt rend. **132**, 418 (1901).

Pyridin ist so gering, daß nur die der relativ starken Halogenphenole gut bestimmbar ist.

Trichlorphenol:

In reinem Pyridin $\mu_{32} = 0{,}022$, $\mu_{64} = 0{,}035$

In Pyridin + 50% Wasser $\mu_{128} = 22{,}2$.

3. Konstitutiv veränderliche Säuren und Pseudosäuren.

I. Nitroverbindungen.

A. Nitromethane:

Nitromethan: Durch Zusatz von Nitromethan zu Pyridin wurde die Leitfähigkeit der Flüssigkeit nicht verändert. Nitromethan ist also unverändert gelöst.

Phenyldinitromethan, große farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 79°, löste sich in Pyridin sehr leicht zu einer orangegelben Flüssigkeit.

Die Molekularleitfähigkeit bei 25° betrug anfangs $\mu_{32} = 3{,}95$: sie nahm aber zu, bis sie nach drei Tagen fast genau den doppelten Wert erreicht hatte ($\mu_{32} = 7{,}88$) um dann (14 Tage lang) konstant zu bleiben. Daß diese eigentümliche Erscheinung auf keinem Beobachtungsfehler beruht, wurde durch wiederholte Anstellung des Versuchs dargetan. Bei höheren Temperaturen fand diese Zunahme der Leitfähigkeit viel schneller statt, erreichte aber stets denselben Endwert. Dieses eigentümliche Wachstum der Leitfähigkeit ist von keiner merklichen Änderung der Farbe begleitet. In jedem Falle leitet aber Phenyldinitromethan viel besser als alle echten organischen Säuren.

Nitroform wurde als Pyridinsalz abgewogen. Diese noch nicht beschriebene Substanz wird durch Behandeln einer Benzollösung von Nitroform mit Pyridin als hellgelber kristallinischer Niederschlag erhalten, kristallisiert aus Wasser in schönen hellgelben Prismen und läßt sich in wässeriger Lösung durch Natronlauge und Phenolphthalein genau titrieren.

0,2710 g Salz = 15,62 ccm NaOH
berechnet für $C_5H_5NHC(NO_2)_3 = 15,6$.

Die Leitfähigkeit in Pyridinist ganz außerordentlich groß:

$$\mu_{32} = 33,3; \quad \mu_{64} = 37,1.$$

B. Nitrophenole

bilden sämtlich gelbe Lösungen,[1]) deren Leitfähigkeit in Pyridin, gleich der in Wasser, mit der Zahl der Nitrogruppen zunimmt.

Pikrinsäure ist zwar im Vergleich mit den meisten anderen Nitrophenolen in Pyridinlösung ein sehr guter Leiter, steht aber doch hinter dem Nitroform zurück.

$$\mu_{32} = 18,8; \quad \mu_{64} = 22,3.$$

2-4-Dinitrophenol: $\mu_{33} = 3,17$, $\mu_{66} = 3,74$.

In 50%igem Pyridin $\mu_{132} = 37,0$.

	p-Nitrophenol	o-Nitrophenol	m-Nitrophenol
In reinem Pyridin	$\mu_{33} = 0,157$	$\mu_{32} = 0,054$	$\mu_{32} = 0,022$
In 50%igem Pyridin	$\mu_{132} = 16,8$	$\mu_{128} = 10,1$	$\mu_{128} = 2,46$

C. Nitramine:

Methylnitramin: $\mu_{33} = 0,024$.

In 50%igem Pyridin $\mu_{132} = 30,7$.

Dieses schwächste Nitramin besitzt also eine sehr geringe Leitfähigkeit; dennoch ist sie immer noch so groß, wie die einer äquivalenten Pyridinlösung der Benzoesäure, obgleich letztere in Wasser rund 90mal so stark ist.

$$K \text{ in } H_2O \text{ von } CH_3 \cdot N_2O_2H = 0,000072$$
$$K \text{ in } H_2O \text{ von } C_6H_5 \cdot COOH = 0,006.$$

Nitrourethan, ein viel stärkeres Nitramin ($K_{(H_2O)} = 0,053$),

[1]) Nur m-Nitrophenol bildet in reinem Pyridin eine so gut wie farblose Lösung, die erst durch Zusatz von Wasser gelb wird.

gibt auch eine verhältnismäßig sehr gut leitende Pyridinlösung, deren Leitfähigkeit etwa 20mal so groß ist wie die einer äquivalenten Pyridinlösung der o-Nitrobenzoesäure

$\mu_{31} = 1{,}48$; $\mu_{62} = 1{,}99$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{124} = 47{,}1$

Hexanitrodiphenylamin:

$$(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$$

aus Eisessig umkristallisiert. Bildet eine rote Pyridinlösung von einer geradezu enorm hohen elektrischen Leitfähigkeit, welche die aller übrigen Pyridinlösungen weit übertrifft:

$$\mu_{32} = 42{,}8;\ \mu_{64} = 46{,}3.$$

Eine $^1/_{32}$ normale Lösung von Hexanitrodiphenylamin leitet danach den elektrischen Strom etwa ebensogut wie eine $^1/_{100}$ normale wässerige Chlorkaliumlösung.

D. Polynitrobenzole.

Trinitrobenzol löst sich in Pyridin zu einer rotbraunen Flüssigkeit von sehr geringer Leitfähigkeit

$\mu_{32} = 0{,}015$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{64} = 0{,}46$.

Trinitrotoluol löst sich in Pyridin zu einer violetten Lösung, deren Leitfähigkeit ($\mu_{32} = 0{,}068$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{64} = 0{,}85$) zwar beträchtlich besser als die des Trinitrobenzols, aber doch noch sehr gering ist, namentlich im Vergleich zu der sehr starken Leitfähigkeit dieser Polynitrobenzole in flüssigem Ammoniak.

II. Saure Oximidoverbindungen.

A. Oximidocyanessigester

$$CN \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$$

ist als Pseudosäure nachgewiesen von Muller durch abnorme Molekularrefraktion des Natriumsalzes. Bildet eine farblose Pyridinlösung, die durch Zusatz von Wasser grüngelb wird; ihre Leitfähigkeit ist 15mal so groß wie die einer äquivalenten Pyridinlösung von Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}379$; $\mu_{64} = 0{,}57$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{128} = 42{,}8$.

B. Oximidoketone und Chinonoxime.

Dimethylviolursäure. Bei 100° entwässert; Smp. 141,5°. Bildet eine bei großer Verdünnung anscheinend fast farblose Pyridinlösung, die aber bei stärkerer Konzentration gelblich und durch Zusatz von Wasser violett wird. In anderen Lösungsmitteln besitzen die Lösungen folgende Farben: in Benzol, Aceton, Chloroform und Alkohol farblos; in frisch destilliertem Anilin und Dimethylanilin orangerot resp. rot; in Piperidin blau und in reinstem Wasser sehr schwach violett. Die Leitfähigkeit der Pyridinlösung ist etwa 7 mal so groß wie die einer äquivalenten Lösung der Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}15$, $\mu_{64} = 0{,}26$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{128} = 34{,}0$.

Violursäure konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Pyridin nicht untersucht werden. Nur in piperidinhaltigem Pyridin löst sie sich zu einer blauen Flüssigkeit, aus der sich unter gewissen Bedingungen ein blaues Piperidinsalz ausscheidet.

Phenylmethylisonitrosopyrazolon bildet eine orangegelbe Pyridinlösung, deren Leitfähigkeit etwa 6 mal so groß ist wie die einer äquivalenten Pyridinlösung der Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}12$; $\mu_{64} = 0{,}21$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{128} = 34{,}9$.

p-Chinonoxim wurde durch Fällung der ätherischen Lösung mit Ammoniakgas gereinigt; aus dem Ammoniaksalz wurde durch 48stündiges Stehen über Schwefelsäure das reine Chinonoxim erhalten. Löst sich leicht in Pyridin zu einer grünen Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit etwa 5 mal so groß ist wie die der Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}11$; $\mu_{64} = 0{,}15$; in 50 %igem Pyridin $\mu_{128} = 31{,}3$.

Ortho-Benzochinon-dioxim, gelbe Kristalle vom Smp. 142°, löst sich leicht in Pyridin zu einer gelben Lösung. Ist schon der Farbe wegen unverändert gelöst und leitet auch fast ebenso wenig wie Benzoesäure.

Die Pyridinlösung wurde erst durch Zusastz von Wasser tiefrot, also isomerisiert.

$\mu_{32} = 0{,}019$; in 50%igem Pyridin $\mu_{64} = 8{,}0$.

C. Äthylnitrolsäure

ist in Pyridinlösung farblos, also auch (fast) unverändert gelöst und besitzt dementsprechend ebenfalls eine sehr geringe Leitfähigkeit, die etwas kleiner als die der Benzoesäure ist.

$\mu_{32} = 0{,}012$; in 50%igem Pyridin $\mu_{64} = 4{,}8$.

In Piperidin bildet Äthylnitrolsäure eine rote, in frisch destilliertem Anilin resp. Dimethylanilin eine gelbe resp. orangegelbe Lösung.

III. Substanzen mit der Gruppe CO · NH.

Saccharin.

$\mu_{32} = 5{,}3$; $\mu_{64} = 6{,}7$; in 50%igem Pyridin $\mu_{128} = 44{,}4$ bildet also eine verhältnismäßig sehr gut leitende Pyridinlösung, die etwa 70mal so stark leitet wie Oxalsäure; Saccharin verhält sich also wie eine Pseudosäure.

Benzoylcyanamid

wurde durch Kochen mit Ligroin von Benzoesäure befreit und durch Umkristallisieren aus Aceton, wie schon von Hantzsch und Dollfus[1]) bemerkt worden ist, vom Smp. 143° erhalten.

$\mu_{32} = 4{,}2$; $\mu_{64} = 5{,}2$.

Die starke Leitfähigkeit, etwa 20mal so groß wie die der Oxalsäure, zeigt ebenfalls eine Pseudosäure an.

Sehr viel schlechter leiten die folgenden, auch in Wasser nur schwach sauren oder neutralen Stoffe der folgenden Tabelle.

---

[1]) Berl. Ber. **35**, 255.

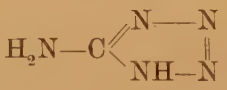
	Pyridin 100%ig		50%ig
	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
Cyanursäure	0,020	0,040	16,7
Isatin	0,018	0,024	1,2
Benzylurethan . . .	0,017	—	—
Indoxylsäureester . .	minimal		—
Diäthylbarbitursäure .	minimal		—

Von all diesen Stoffen ist die Leitfähigkeit sehr gering und zwar etwa von derselben Größe oder noch kleiner als die der Benzoesäure.

Barbitursäure konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Pyridin nicht untersucht werden.

IV. Verwandte stickstoffhaltige Substanzen

Amidotetrazol



wurde durch Erhitzen auf 100° entwässert. Leitet verhältnismäßig gut, nämlich ungefähr so wie p-Nitrophenol oder Dimethylviolursäure und ungefähr 7mal so gut wie die in Wasser viel besser leitende Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}149$; $\mu_{64} = 0{,}176$; in 50%igem Pyridin $\mu_{128} = 32{,}0$.

Phenyloxytriazolcarbonsäureester.

a) Enolester; nach Dimroth[1]) rein erhalten. Der farblose Enolester bildet eine farblose Pyridinlösung, deren Leitfähigkeit etwas geringer ist als die des Nitrourethans; also, im Vergleich mit den Carbonsäuren, verhältnismäßig gut leitet.

$\mu_{32} = 1{,}03$; $\mu_{64} = 1{,}22$.

[1]) Ann. Chem. **335**, 1.

b) Der gelbliche Ketoester löst sich in Pyridin zu einer schwach gelben Lösung. Die elektrische Leitfähigkeit ist anfangs sehr gering, nimmt aber regelmäßig tagelang zu, indem sie gleichzeitig heller wird. Die Ursache ist in dem langsamen Übergang in den besser leitenden Enolester zu suchen.

Zeit	μ_{32}
5 Minuten	0,039
30 „	0,071
60 „	0,090
430 „	0,216
22 Stunden	0,326
14 Tage	0,747

noch immer zunehmend.

V. Substanzen mit der Gruppe $CO \cdot CH \cdot CO$ oder $CO \cdot C : C(OH)$

Von phenolähnlichen β-Ketonsäureestern bezw. ihren Enolformen wurden, wegen ihrer minimalen Leitfähigkeit in Pyridinlösung, nur untersucht die zwei Formen von

Dibenzoylaceton

$(C_6H_5CO)_2 : CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Beide Isomere lieferten genau denselben Wert, was den sofortigen Übergang von Keton in Enol bedeutet.

$\mu_{32} = 0{,}037$; $\mu_{64} = 0{,}063$.

Die Leitfähigkeit ist zwar sehr gering, aber doch noch größer als die der Benzoesäure.

Dimethylhydroresorcin,

das in Wasser eine ziemlich gute Säure ist ($K = 0{,}0007$), leitet in Pyridin zwar kaum besser als Dibenzoylaceton, aber doch immer noch zweimal so gut als Benzoesäure.

$\mu_{32} = 0{,}045$; $\mu_{64} = 0{,}069$; in 50%igem Pyridin $\mu_{128} = 32{,}1$.

Dioxychinondicarbonsäureester

$C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$

bildet eine rote Pyridinlösung, die durch Zusatz von Wasser gelb wurde. Nach Hantzsch und Eyre ist der Ester eine zweibasische Säure und bildet rote und gelbe Salze. Die Leitfähigkeit der Pyridinlösung auf 1 Mol. Ester bezogen ist verhältnismäßig groß:

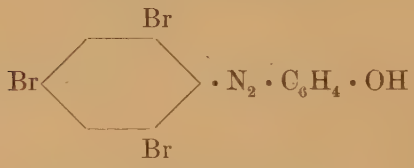
$\mu_{43} = 2{,}4$; $\mu_{86} = 3{,}1$; in 50%igem Pyridin $\mu_{172} = 53{,}0$.

VI. Oxyazobenzole.

p-Oxyazobenzol.

Ohne merkliche Farbeänderung in Pyridin löslich, leitet sehr wenig. $\mu_{32} = 0{,}017$; $\mu_{64} = 0{,}022$.

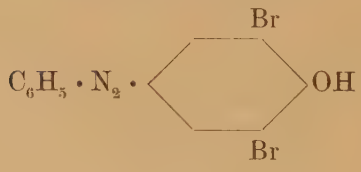
Tribromoxyazobenzol.



Nach Hewitt und Aston[1]) dargestellt. Rotbraune Kristalle aus Eisessig vom Smp. 169°, die sich in Pyridin zu einer rotbraunen Flüssigkeit auflösten, leitet ebenso schlecht.

$\mu_{32} = 0{,}017$.

Dibromoxyazobenzol.



[1]) Journ. Chem. Soc. 1900, 810.

Nach Hewitt und Aston in gelben Kriställchen vom Smp. 136° erhalten, leitet etwa 10mal so gut.

$$\mu_{32} = 0{,}164 \qquad \mu_{64} = 0{,}240.$$

Danach leiten also Pyridinlösungen von Oxyazobenzol und Tribromoxyazobenzol, in denen die Bromatome vom Hydroxyl entfernt sind, den elektrischen Strom ebenso wenig wie Benzoesäure oder wie Trichlorphenol. Dagegen bildet dasjenige Dibromoxyazobenzol, in dem die Bromatome dem Hydroxyl benachbart sind, eine viel besser leitende Lösung, ähnlich wie p-Nitrophenol, Chinonoxim usw.

Die große Leitfähigkeit verschiedener in Pyridin gelöster Stoffe veranlaßte einige

Molekulargewichts-Bestimmungen in Pyridinlösung,

welche mit den am besten leitenden Nitrokörpern, Pikrinsäure und Hexanitrodiphenylamin angestellt wurden.

Für diese nach der Siedepunktsmethode angestellten Versuche diente der Apparat von Beckmann mit Luftmantel und verlängertem Thermometerrohr,[1]) wodurch der Pyridindampf gar nicht in Berührung mit dem Korke kam. Wie auch Walden und Centnerszwer[2]) gefunden haben, erwies sich diese Anordnung als äußerst zweckmäßig.

Siedekonstante des Pyridins $K = 27{,}1$.

Pikrinsäure.

g Pyridinpikrat in 100 g Lösungsmittel	Δ	Mol. Gew. 318 gefunden	$i = \frac{\text{ber. Mol. Gew.}}{\text{gef. Mol. Gew.}}$
5,44	0,640°	230	1,34
7,77	0,935°	225	1,36
10,11	1,245°	220	1,40

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 245.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 321.

Hexanitrodiphenylamin. Erste Versuchsreihe.

g Pyridinsalz in 100 g Pyridin	Δ	Mol. Gew. 518 gefunden M'	$i = \frac{M}{M'}$
2,76	0,210°	356,2	1,45
4,56	0,480°	324,2	1,56

Hexanitrodiphenylamin. Zweite Versuchsreihe.

g Pyridinsalz in 100 g Pyridin	Δ	Mol. Gew. 518 gefunden M'	$i = \frac{M}{M'}$
2,80	0,209°	363,0	1,43
5,38	0,474°	307,0	1,69
7,55	0,714°	286,0	1,81

Wie man sieht, sind diese vorzüglichen Elektrolyte auch wirklich, selbst in siedendem Pyridin, stark dissoziiert. Daß die ermittelten Werte des Molekulargewichts bei zunehmender Konzentration abnehmen, steht mit Waldens Beobachtungen[1]) in Übereinstimmung, wonach sich auch andere gute Elektrolyte ganz analog verhalten.

Die in Pyridin kaum leitenden organischen Carbonsäuren gaben auch nach der Siedepunktsmethode normale Molekulargewichte.[2])

Da der Molekularzustand eines in Pyridin gelösten Stoffes zweifellos mit der Temperatur stark variiert, wie denn z. B. Silbernitrat in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur stark dissoziiert ist und doch beim Siedepunkt des Lösungsmittels das normale Molekulargewicht besitzt,[3]) wurde auch versucht, nach der kryoskopischen Methode, also bei dem sehr tiefen Schmelzpunkt des Pyridins, Molekulargewichte zu bestimmen. Doch gelang dies wegen der Schwerlöslichkeit der untersuchten Stoffe bei dieser niedrigen Temperatur nicht.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **45**, 321.

[2]) Innes, Journ. of Chem. Soc. (1901), S. 261.

[3]) Vergl. A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1; Speranski und Goldberg, Journ. russ. phys. chem. Ges. **32**, 797; Walden und Centnerszwer, Zeitschr. phys. Chem. **55**, 321.

Diskussion der Resultate.

Die drei Halogenwasserstoffsäuren, oder Pyridonium-Chlorid, -Bromid und -Jodid, zeigen sehr große Leitfähigkeitsdifferenz, und zwar in demselben Sinne, nur noch viel ausgesprochener, als dies nach den bisherigen Versuchen über die Leitfähigkeit von Alkalisalzen in Pyridin nach Laszynski und Gorski[1]), in Methylalkohol nach Carrara[2]) und in flüssigem Schwefeldioxyd nach Walden und Centnerszwer[3]) zu erwarten war.

Die Chloride leiten im Pyridin am wenigsten, die Bromide gut, die Jodide ausgezeichnet. Diese Unterschiede sind in Pyridinlösung viel größer als in irgend einem anderen Medium.

Im Zusammenhang damit steht auch die von Walker[4]) gefundene Tatsache, daß von den flüssigen Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure am stärksten, die Chlorwasserstoffsäure am schwächsten dissoziierend wirkt.

Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und die stärksten Sulfonsäuren zeigen in Pyridin ein mittleres Verhalten.

Organische Säuren zeigen, wenn konstitutiv unveränderlich, stets äußerst geringes Leitvermögen in Pyridin. Selbst die stärkste Säure, die Oxalsäure, leitet schlecht, alle Monocarbonsäuren leiten noch 10—20 mal schlechter. Phenole, auch negativ substituierte, leiten noch weniger.

Die konstitutiv veränderlichen Säuren und wirklichen Pseudosäuren bilden in der Regel viel besser leitende Pyridinlösungen. Dies ergibt sich am deutlichsten, wenn man jede Pseudosäure mit einer echten Säure vergleicht, die in wässeriger Lösung bei etwa gleicher Verdünnung etwa gleichgut leitet.

Zuerst seien diejenigen Pseudosäuren betrachtet, bei deren Auflösung in Pyridin Farbe auftritt oder die Farbe sich vertieft.

---

[1]) Ztschr. für Elektrochem. **4**, 290 (1897).
[2]) Jahrb. der Elektrochem. **3**, 12 (1897).
[3]) Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 513 (1902).
[4]) Journ. Chem. Soc. 1904, 1103.

Das gelbe Hexanitrodiphenylamin ist zwar wegen seiner minimalen Wasserlöslichkeit auf seine Stärke noch nicht untersucht worden; doch zeigt schon die enorme Leitfähigkeit der dunkelroten Pyridinlösung, die größer ist als die aller anderen Stoffe einschließlich der stärksten Säuren, daß es sich wie eine Pseudosäure verhält.

Nitroform, in wässeriger Lösung etwa so stark wie Trichloressigsäure leitend, (mit der es in Pyridinlösung wegen deren Zersetzlichkeit nicht gut verglichen werden kann) besitzt in Pyridinlösung eine etwa 150 mal so große Leitfähigkeit wie Oxalsäure.

	Lösungsmittel	
	Pyridin	Wasser
Nitroform	$\mu_{32} = 33{,}3$	$\mu_{32} = 327$
Oxalsäure	$\mu_{32} = 0{,}22$	$\mu_{32} = 267$

Phenyldinitromethan, das im wasserfreien Zustand ebenfalls farblos ist und in wässeriger Lösung gleich dem Hexanitrodiphenylamin wegen seiner minimalen Löslichkeit nicht untersucht worden ist, jedenfalls aber nur eine sehr schwache Säure sein kann, da Dinitroäthan etwa 3 mal so schwach wie Essigsäure ist, leitet in der orangegelben Pyridinlösung 20 mal so gut wie Oxalsäure.

Die Nitrophenole, die nach Hantzsch und Gorke[1]) nur im farblosen Zustande echte Nitrophenole, aber als Salze chinoide aci-Nitrophenole, und im gewöhnlichen schwachfarbigen Zustand Gleichgewichte von echten und aci-Nitrophenolen sind, erweisen sich auch durch eine merkwürdig hohe elektrische Leitfähigkeit in Pyridinlösung als Pseudosäuren. So leitet Pikrinsäure nächst dem Hexanitrodiphenylamin und Nitroform besser als alle anderen organischen Stoffe, nämlich etwa 85 mal so stark wie Oxalsäure.

Dinitrophenol leitet in Pyridin zwar viel weniger gut als Trinitrophenol, aber doch immer noch etwa 45 mal

[1]) Berl. Ber. **39**, 1073.

so gut wie o-Nitrobenzoesäure, obgleich letztere in wässeriger Lösung etwa 80 mal so stark ist.

	Lösungsmittel		Affinitäts-Konstante in H_2O
	Pyridin	Wasser	
Dinitrophenol . .	$\mu_{32} = 3{,}2$	$\mu_{173} = 42$	0,008
o-Nitrobenzoesäure	$\mu_{32} = 0{,}075$	$\mu_{128} = 205$	0,616

Mononitrophenole leiten zwar nur wenig; immerhin aber sind die o- und p-Verbindungen noch bessere Elektrolyte als die sämtlichen Monocarbonsäuren: denn selbst das schwächere o-Nitrophenol leitet in Pyridin etwa so gut wie o-Nitrobenzoesäure, die in Wasser etwa hunderttausend mal so stark ist. Und sogar Meta-Nitrophenol, bei dem die Neigung zur Bildung der farbigen chinoiden Form, wie überhaupt bei Meta-Derivaten, sehr viel geringer ist, leitet immer noch so gut wie Benzoesäure, die in Wasser rund zehntausendmal so stark ist.

Ein anderes Beispiel von Substanzen, bei deren Auflösung in Pyridin eine Veränderung der Körperfarbe stattfindet, bietet das Chinonoxim. Es bildet eine grüne Pyridinlösung, deren Leitfähigkeit etwa 5 mal so groß ist wie die der Benzoesäure, obgleich letztere in wässeriger Lösung fast 200 mal so stark ist.

	Lösungsmittel		Affinitäts-Konstante
	Pyridin	Wasser	
Chinonoxim . . .	$\mu_{32} = 0{,}11$	$\mu_{128} = 2{,}1$	0,000033
Benzoesäure . . .	$\mu_{32} = 0{,}022$	$\mu_{128} = 31{,}7$	0,006

Diese Beispiele zeigen, daß die elektrische Leitfähigkeit der Pyridinlösungen derjenigen Substanzen, bei deren Auflösung eine Vertiefung oder Veränderung der Körperfarbe stattfindet, viel größer ist als die von Pyridinlösungen der konstitutiv-unveränderlichen organischen Säuren.

Phenylmethylisonitrosopyrazolon, an sich und in Pyridinlösung orangegelb, leitet in Pyridin 6 mal so gut wie Benzoesäure, ist in Wasser aber 30 mal so schwach.

Einige Oximidoverbindungen, die sich in Wasser schwach farbig lösen und farbige Jonen bilden, geben anscheinend fast farblose Pyridinlösungen, sind aber auch dann als Pseudosäuren durch deren große Leitfähigkeit charakterisiert. Hierher gehören:

Oximidocyanessigester, der in Pyridin 15 mal so gut leitet wie Benzoesäure, aber in Wasser etwa 3 mal so schwach ist, und

Dimethylviolursäure, die in Pyridin etwa 7 mal so gut leitet wie Benzoesäure.

Ob die anscheinende Farblosigkeit dieser Pyridinlösungen bedeutet, daß die Pyridinsalze farblos oder kaum farbig sind, daß also auch farblose isomerisierte aci-Formen in Pyridin existieren, muß dahingestellt bleiben.

Zwei andere Oximidoverbindungen, nämlich

Orthobenzochinon-dioxim und Äthylnitrolsäure, die unter Farbvertiefung intensiv rote Alkalilösungen und Alkalisalze bilden, werden von Pyridin ohne Veränderung der Farbe gelöst, sind aber von so geringer Leitfähigkeit, daß man hieraus schließen darf, daß sie als solche, also nicht als aci-Formen, in Pyridinlösung existieren.

Von den Pseudosäuren, die farblose Alkalisalze und farblose Jonen und somit auch farblose Pyridinlösungen bilden, sind diejenigen, die sich in Wasser in ausgesprochene Säuren umwandeln, auch in Pyridin gute und besonders stets sehr viel bessere Leiter als gleichstarke echte Säuren. Dies gilt für

Saccharin; leitet in Pyridin 70 mal so gut als o-Nitrobenzoesäure und 25 mal so gut als Oxalsäure, obgleich es in Wasser etwa doppelt so schwach ist wie erstere und etwa 20 mal so schwach wie letztere;

Benzoylcyanamid; leitet in Pyridin 20 mal so gut wie Oxalsäure, ist aber in Wasser 40 mal so schwach;

Nitrourethan, leitet in Pyridin 20 mal so gut wie o-Nitrobenzoesäure, obgleich letztere in Wasser eine etwa 12mal so starke Säure ist.

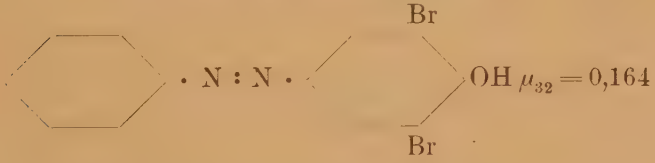
Auch Methylnitramin gehört insofern hierher, als die an sich zwar sehr geringe Leitfähigkeit in Pyridin ($\mu_{32} = 0{,}024$) immer noch größer ist als die einer etwa gleichstarken echten Säure in Wasser. Denn Methylnitramin ist etwa 100mal so schwach wie Benzoesäure, besitzt aber in Pyridin doch eine etwas bessere Leitfähigkeit.

Amidotetrazol zeigt auch das Verhalten einer Pseudosäure: es ist in Wasser etwa 100mal so schwach wie Benzoesäure, leitet aber in Pyridin 7mal so gut.

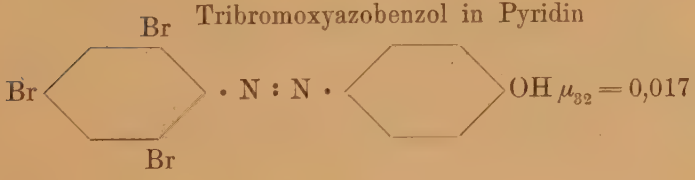
Die folgenden, in Wasser sehr schwachen Säuren leiten auch in Pyridin sehr wenig. Doch hat Cyanursäure, die in Wasser 150mal so schwach als Benzoesäure ist, in Pyridin ungefähr dieselbe Leitfähigkeit, verhält sich also als Pseudosäure. Isatin, Benzylurethan, Indoxylsäureester und Diäthylbarbitursäure, die auch in Wasser kaum oder gar nicht leiten, bilden in Pyridin äußerst schlecht leitende Lösungen.

Oxyazobenzol leitet auch sehr schlecht. Von den bromierten Oxyazokörpern sind diejenigen, die das Brom am hydroxylierten Benzolring tragen, erheblich stärker als die bromfreie Muttersubstanz, während die am hydroxylfreien Benzolring bromierten Oxyazokörper erheblich schwächer sind. Dem entspricht auch ihre Leitfähigkeit in Pyridin.

Dibromoxyazobenzol in Pyridin



Tribromoxyazobenzol in Pyridin



Das am hydroxylierten Benzolring bromierte Dibromderivat leitet also in Pyridin etwa 10mal so gut als der am hydroxylfreien Benzolring bromierte Tribromkörper.

Die untersuchten Diketone mit der Gruppe $CO-CH_2-CO$, Dihydroresorcin und Dibenzoylaceton, verhalten sich wie Pseudosäuren. Analog verhält sich auch der Dioxychinondicarbonsäureäther.

Versuche in Piperidinlösung.

Piperidin ist als gesättigte Verbindung ein viel schlechteres Lösungsmittel und auch ein viel schwächer dissoziierend wirkendes Medium als das ungesättigte Pyridin. Sowohl starke anorganische Säuren wie Bromwasserstoffsäure als auch organische Säuren, wie Benzoesäure leiteten in $\frac{n}{64}$ Piperidinlösung kaum; sie ergaben den ganz minimalen Wert $\mu_{64} < 0{,}0006$. Im Vergleich hierzu leiteten drei Nitrokörper, die zugleich Pseudosäuren sind, relativ gut; gefunden wurde nämlich für:

Pikrinsäure	in	Piperidin	$\mu_{32} = 0{,}024$
Nitrourethan	„	„	„ $= 0{,}017$
Dinitrophenol	„	„	„ $= 0{,}015$.

Doch sind auch diese Werte so klein, daß weitere Versuche nicht angestellt wurden; es genügte der Nachweis, daß diese Pseudosäuren auch in Piperidin besser leiten, als echte Säuren.

Zusammenfassung.

Leitfähigkeit von Säuren und Pseudosäuren in Pyridin.

Echte Carbonsäuren und Phenole leiten in Pyridin sehr wenig. Sämtliche Verbindungen, die sicher als Pseudosäuren erkannt sind, leiten in Pyridin viel besser als entsprechende echte Säuren mit etwa gleicher Affinitätskonstante.

Zunächst alle Mono-, Di- und Tri-Nitrophenole und alle Nitramine (Nitrourethan, Methylnitramin, Hexanitrodiphenylamin): mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen steigt die Leitfähigkeit und erreicht das Maximum im Hexanitrodiphenylamin. Diese Verhältnisse erinnern an das Verhalten von Nitroverbindungen in flüssigem Ammoniak,[1]) worin z. B. Nitrophenole fast so gut wie Salze leiten; freilich auch Nitromethan und Polynitrobenzole, die in Pyridin nur minimal leiten.

Ferner sind viel bessere Leiter in Pyridin als echte Säuren mit etwa gleichen Affinitäts-Konstanten die folgenden, in wässeriger Lösung recht starken Säuren: Benzoylcyanamid, Saccharin und Dioxychinondicarbonsäurester.

Je schwächer die Pseudosäuren in wässeriger Lösung sind, um so geringer ist auch ihre Leitfähigkeit in Pyridin; aber auch dann leiten die Pseudosäuren immer noch erheblich besser als etwa gleich starke echte Säuren. Beispiele: Oximidocyanessigester, Dimethylviolursäure, Amidotetrazol, Phenylmethyloximidopyrazolon, Chinonoxim, Cyanursäure. Nur Äthylnitrolsäure und Benzol-o-dioxim sind, obgleich Pseudosäuren, in Pyridin von minimalem Leitvermögen, also vielleicht unverändert gelöst.

Enolisierbare Diketone wie Dibenzoylaceton und Dihydroresorcin scheinen wegen ihrer relativ guten Leitfähigkeit in Pyridinlösung auch Pseudosäuren zu sein.

Das Verhalten der Oxyazokörper ist nicht übereinstimmend. Gewöhnliches Oxyazobenzol und das im Benzolrest (also nicht im Phenolrest) bromierte Derivat leitet etwa so wenig wie Trichlorphenol, das im Phenolrest bromierte Derivat viel besser. Sichere Schlüsse lassen sich hieraus nicht ziehen.

---

[1]) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **23**, 277; Journ. of Amer. Chem. Soc. **27**, 196.

I. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Untersuchungen über die Veränderlichkeit des Leitvermögens der verschiedensten Elektrolyte in Pyridinlösungen haben Regelmäßigkeiten ergeben, die auf Grund der folgenden Betrachtungen verallgemeinert und mathematisch formuliert werden können.

Die Fähigkeit der Lösung eines Elektrolyten, den elektrischen Strom zu leiten, hängt von zwei Faktoren ab:

1. von der Anzahl der vorhandenen Jonen,
2. von der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen.

Eine Temperaturänderung wirkt auf die elektrische Leitfähigkeit in zweierlei Weise ein:

1. durch Veränderung des Dissoziationsgrades, also durch Zunahme oder Abnahme der Jonenzahl;
2. durch Verminderung oder Vermehrung des der Jonenbewegung entgegengesetzten Widerstandes, also durch Veränderung der Jonenbeweglichkeit[1]).

Wir können daher die Molekularleitfähigkeit (μ) eines Elektrolyten in einem gewissen Lösungsmittel als das Produkt zweier Faktoren ausdrücken, von denen der eine eine Funktion der Anzahl der Jonen (x), der andere eine Funktion

[1]) Veränderung der Natur der Jonen, z. B. durch Zerlegung von Komplexen, soll nicht in Betracht gezogen werden.

der Wanderungsgeschwindigkeiten (v) der Anionen und Kationen ist

$$\mu = f(x) \cdot \varphi(v) \ldots \text{(I)}$$

wobei also μ, x und v Funktionen der Temperatur sind.

Der Einfluß einer kleinen Veränderung der Temperatur auf die Molekularleitfähigkeit ist dann durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{d\mu}{dt} = f(x) \cdot \varphi'(v) \cdot \frac{dv}{dt} + \varphi(v) \cdot f'(x) \cdot \frac{dx}{dt} \ldots \text{(II)}.$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt den Einfluß einer Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen auf die Molekularleitfähigkeit dar, während der Einfluß einer Veränderung des Dissoziationsgrades (oder der Anzahl der Jonen) durch das zweite Glied ausgedrückt wird.

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, wenn man bedenkt, daß f(x) und $\varphi(v)$ sehr einfache Funktionen von x und v sind. Die Molekularleitfähigkeit ist direkt proportional der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Jonen, sowie direkt proportional der Anzahl der vorhandenen Jonen.

Es sind daher

$$f(x) = Ax$$
$$\varphi(v) = Bv$$
$$f'(x) = A$$
$$\varphi'(v) = B$$

worin A und B beliebige Konstanten sind. Gleichung II nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{d\mu}{dt} = BAx \cdot \frac{dv}{dt} + A \cdot B \cdot v \cdot \frac{dx}{dt}$$

oder:

$$\frac{d\mu}{dt} = C\left(x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}\right) \ldots \text{(III)}$$

worin C eine beliebige Konstante bedeutet.

Betrachten wir nun den Einfluß, den eine Veränderung der Temperatur auf die Molekularleitfähigkeit ausübt, so haben wir folgende Möglichkeiten:

1. Wenn $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ beide positive Werte besitzen, wenn also bei zunehmender Temperatur sowohl der Dissoziationsgrad als auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen zunimmt, dann wird $\frac{d\mu}{dt}$ für alle t-Werte positiv sein; es wird also bei zunehmender Temperatur die Leitfähigkeit stets zunehmen. Und wenn $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ konstant bleiben, so wird auch $\frac{d\mu}{dt}$ bei zunehmender Temperatur zunehmen. Also wachsen die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit um so mehr, je höher die Temperatur steigt.

2. Wenn $\frac{dv}{dt}$ positiv und $\frac{dx}{dt}$ negativ ist, wenn also bei steigender Temperatur die Wanderungsgeschwindigkeit zunimmt, während der Dissoziationsgrad sich vermindert, so haben wir folgende zwei Fälle in Betracht zu ziehen.

$$\text{(a)}\quad x \cdot \frac{dv}{dt} \text{ numerisch} > v \cdot \frac{dx}{dt}$$

Wir wollen annehmen, daß innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturintervalls $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ konstant bleiben.

Da $x \frac{dv}{dt}$ numerisch größer ist als $v \cdot \frac{dx}{dt}$, so wird am Anfang $\frac{d\mu}{dt}$ einen positiven Wert besitzen, die Molekularleitfähigkeit also am Anfang bei steigender Temperatur zunehmen. Da jedoch bei steigender Temperatur x abnimmt, und v zunimmt, so werden die Werte der beiden Ausdrücke $x \cdot \frac{dv}{dt}$ und $v \cdot \frac{dx}{dt}$ einander stufenweise näher kommen, bis sie bei einer gewissen Temperatur numerisch denselben Wert besitzen. An diesem Punkte wird

$$\frac{d\mu}{dt} = C\left(x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}\right) = 0$$

und μ erreicht einen Maximalwert.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur wird $v \cdot \frac{dx}{dt}$ numerisch größer als $x \frac{dv}{dt}$ und $\frac{d\mu}{dt}$ wird daher negativ; die Leitfähigkeit nimmt also bei noch weiter steigender Temperatur ab.

$$\text{(b)} \quad x \cdot \frac{dv}{dt} \text{ numerisch} < v \cdot \frac{dx}{dt}$$

In diesem Falle ist $\frac{d\mu}{dt}$ negativ; die Leitfähigkeit nimmt also bei steigender Temperatur ab. Und da ferner v stets zunimmt und x stets abnimmt, so bleibt $\frac{d\mu}{dt}$ negativ; die Leitfähigkeit wird also bei steigender Temperatur stets abnehmen.

Natürlich wird in der Praxis ein Minimum erreicht werden, da $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen konstant bleiben.

3. Wenn $\frac{dv}{dt}$ negativ und $\frac{dx}{dt}$ positiv ist, haben wir ganz ähnliche Betrachtungen wie in den Fällen 2(a) und 2(b).

4. Wenn sowohl $\frac{dv}{dt}$ als auch $\frac{dx}{dt}$ negativ sind, so ist für jede Temperatur auch $\frac{d\mu}{dt}$ negativ; die Leitfähigkeit nimmt also bei steigender Temperatur stets ab.

Wir wollen nun die in der Praxis wirklich vorkommenden Fälle in Erwägung ziehen.

In verdünnter wässeriger Lösung steigt, mit einigen später zu betrachtenden Ausnahmen, innerhalb weiter Temperaturgrenzen die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur regelmäßig, und zwar als eine lineare Funktion derselben. Mit anderen Worten: es ist

$$\frac{d\mu}{dt} \text{ oder } x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}$$

konstant und positiv.

Wenn nun $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen konstante Werte besitzen, so kann dieses Resultat nur dadurch erklärt werden, daß entweder eins von diesen beiden Verhältnissen einen so kleinen Wert besitzt, daß das Glied $x \cdot \frac{dv}{dt}$ oder $v \cdot \frac{dx}{dt}$ vernachlässigt werden darf, oder daß x so groß ist im Vergleich mit v (oder umgekehrt), daß $v \cdot \frac{dx}{dt}$ im Vergleich mit $x \frac{dv}{dt}$ keinen merklichen Einfluß auf $\frac{d\mu}{dt}$ hat.

In der Tat hat man schon experimentell bewiesen, daß innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad sehr gering, oder mit anderen Worten, daß $\frac{dx}{dt}$ ein sehr kleiner Bruch ist.

Das Glied $v \cdot \frac{dx}{dt}$ kann daher in diesem Falle weggelassen, also x als konstant betrachtet werden.

Die allgemeine Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{d\mu}{dt} = Cx \cdot \frac{dv}{dt} = \text{konstant}$$

und drückt die Tatsache aus, daß bei steigender Temperatur die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit proportional ist der Zunahme der Wandlungsgeschwindigkeit der Jonen.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist die folgende, von Noyes und Coolidje[1]) gefundene Erscheinung für wässerige Salzlösungen zu beleuchten, daß das molekulare Leitvermögen vom Natrium- und Kaliumchlorid, obgleich $\frac{d\mu}{dt}$ innerhalb sehr weiter Grenzen konstant bleibt, bei höherer Temperatur mit der Temperatur langsamer steigt als der linearen Formel entspricht; ferner, daß mit steigendem Salzgehalt der Lösungen die Kurven, welche die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur darstellen, immer mehr von einer Geraden abweichen und zwar durchweg in dem Sinne, daß die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur langsamer ansteigt; endlich, daß sich für $^1/_{10}$ normale Lösungen in der Nähe von 300° die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit erkennen ließ.

Dieses Resultat läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß in der Gleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = C\left(x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}\right)$$

entweder eines von den Gliedern $x \cdot \frac{dv}{dt}$, $v \cdot \frac{dx}{dt}$ negativ ist, oder daß $\frac{dv}{dt}$ bei diesen hohen Temperaturen abnimmt, hierauf

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **46**, 323 (1903).

Null und endlich negativ wird. Noyes und Coolidge haben bewiesen (loc. cit.), daß ersteres der Fall ist, indem bei höheren Temperaturen durch eine weitere Zunahme der Temperatur der Dissoziationsgrad merklich zurückgeht. Bei diesen höheren Temperaturen ist also in der Gleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = C\left(x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}\right)$$

das zweite Glied nicht mehr außer Betracht zu lassen, sondern es besitzt einen endlichen negativen Wert: bei steigender Temperatur nähern sich die numerischen Werte der beiden Ausdrücke $x \cdot \frac{dv}{dt}$, $v \cdot \frac{dx}{dt}$ immer mehr, bis sie bei einer gewissen Temperatur, die der maximalen Leitfähigkeit entspricht, gleich werden.

In nichtwässerigen Lösungsmitteln läßt sich eine Temperatur des maximalen Leitvermögens schon bei tieferen Temperaturen, also leichter nachweisen. Dies gelang Franklin und Kraus für die Lösungen einiger Bromide und Jodide in flüssigem Ammoniak[1]) und in Methylamin, sowie auch in Methyl- und Äthylalkohol[2]) bei Temperaturen hoch über dem Siedepunkt der Lösungsmittel; ferner Walden und Centnerszwer[3]) für verschiedene Stoffe in flüssigem Schwefeldioxyd.

In vereinzelten Fällen sind auch negative Temperaturkoeffizienten beobachtet worden. Diese sind als spezielle Fälle des allgemeinen Falles anzusehen; sie treten dann auf, wenn die Temperatur des maximalen Leitvermögens niedriger liegt als diejenige, bei welcher die Beobachtungen gemacht wurden. Diese Fälle sind also Beispiele des obigen Falles 2(b) (auf S. 33), in welchem $\frac{dx}{dt}$ negativ und $v \frac{dx}{dt}$ numerisch größer als $x \frac{dv}{dt}$ ist.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **24,** 83—93.

[2]) Kraus, Phys. Review. **18,** 40 (1904); Ref.: Zeit. für phys. Chem. **53,** 370 (1905).

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **39,** 513 (1902).

In den vorhergehenden Betrachtungen ist nichts über die ursprüngliche Ursache der Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen oder der Dissoziationsgrade ausgeführt, sondern vorläufig nur angenommen worden, daß die Leitfähigkeit von diesen beiden Faktoren abhängt, und gezeigt worden, wie die beobachteten Phänomene sich erklären lassen, wenn man gewisse Veränderungen dieser beiden Faktoren annimmt.

Tatsächlich hängt nun die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen von dem ihrer Bewegung entgegengesetzten Widerstande ab, so daß die Wanderungsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur durch die gleichzeitige Abnahme der Zähigkeit des Lösungsmittels verursacht wird. Das Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels läuft parallel mit seiner Dielektrizitätskonstante.[1])

Die Theorie von Dutoit und Aston,[2]) die das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels mit seiner eigenen Assoziation verknüpft, verdient auch hier eine besondere Berücksichtigung, da die bekannte Arbeit von Ramsay und Shields über die Molekularkomplexität der Flüssigkeiten eine Abnahme der Assoziation bei zunehmender Temperatur nachgewiesen hat. Nach Dutoit und Aston ist dann eine Verminderung des Dissoziationsvermögens bei steigender Temperatur zu erwarten.

Pyridinlösungen.

In allen bis jetzt beobachteten Fällen (mit Ausnahme der Versuche Waldens über Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd) liegt die Temperatur maximaler Leitfähigkeit über dem Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittels; deshalb sind alle derartigen Versuche entweder in zugeschmolzenen Röhren oder in einer luftdicht verschlossenen Bombe, unter

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **36,** 320 (1893); Nernst, Zeit. phys. Ch. **13,** 531 (1894).

[2]) Compt. rend. **128,** 240 (1897).

dem Drucke des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels, also unter Bedingungen ausgeführt worden, die von den üblichen erheblich abweichen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit läßt sich nun in Pyridinlösungen der verschiedensten Stoffe besonders gut verfolgen, da die Temperaturen maximaler Leitfähigkeiten solcher Lösungen meist zwischen 15°—60° liegen, so daß die Versuche nicht nur unter, sondern auch über diesem Maximum bei gewöhnlichem Druck bequem angestellt werden können. Die aus den Leitfähigkeitsmengen sich ergebenden Kurven, welche die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur darstellen, sind sehr regelmäßig und in fast allen Fällen durch eine Gleichung zweiter Ordnung sehr genau darzustellen:

$$\mu_t = A + Bt - Ct^2$$

worin B und C positive Brüche sind und $A = \mu_0$. Die Veränderung der Molekularleitfähigkeit mit Änderung der Temperatur wird dann durch die Gleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = B - 2Ct$$

ausgedrückt und hängt von der Temperatur ab, bei welcher die Beobachtungen gemacht werden.

Bei der Temperatur $t = \frac{B}{2C}$ ist z. B. $\frac{d\mu}{dt} = o$. Bei dieser Temperatur hat also eine kleine Veränderung der Temperatur keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die Werte der beiden Glieder $x \cdot \frac{dv}{dt}$, $v \cdot \frac{dx}{dt}$ sind bei dieser Temperatur numerisch gleich und μ erreicht seinen Maximalwert. Bei solchen Lösungen können wir daher von „Temperaturkoeffizienten“ im gewöhnlichen Sinne

$$\alpha = \frac{\mu_t - \mu_{t'}}{\mu_{t'}(t - t')}$$

nicht sprechen, da der Wert dieses Bruchs garnicht konstant bleibt, sondern sich sehr schnell mit der Temperatur ändert. Jedoch bleibt in den Fällen, die durch obige Gleichung dargestellt werden können, ein einfaches Verhältnis zwischen

μ und t konstant, das als Maßstab des Temperatureffektes betrachtet werden darf.

Die Gleichung $\mu_t = A + Bt - Ct^2$ stellt eine Parabel dar; bezogen auf die Achse der Parabel und die Tangente am Scheitel als Achsen der Koordinaten nimmt sie folgende Gestalt an

$$\mu_t - \mu_\tau = D(t-\tau)^2$$

worin τ die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit, μ_τ den Wert der Molekularleitfähigkeit bei dieser Temperatur und D eine Konstante darstellen.

Wir haben daher

$$\frac{\mu_t - \mu_\tau}{(t-\tau)^2} = \text{konstant}$$

d. h. das Verhältnis zwischen der Differenz der molekularen Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur und der maximalen Molekularleitfähigkeit, dividiert durch das Quadrat der Temperaturdifferenz zwischen dieser bestimmten Temperatur und der Temperatur der maximalen Leitfähigkeit, bleibt konstant.

Wird dieser Bruch dividiert durch die maximale Molekularleitfähigkeit, so können wir den Ausdruck

$$\alpha = \frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2}$$

als Maßstab des Temperatureffekts oder, mit anderen Worten, als den eigentlichen Temperaturkoeffizienten ansehen. Umgeformt ergibt sich alsdann

$$\mu_t = \mu_\tau [1 + \alpha(t-\tau)^2].$$

Da μ_t stets kleiner als μ_τ und $(t-\tau)^2$ stets positiv ist, so ist der Wert von α stets negativ, wodurch die Tatsache ausgedrückt wird, daß, von dem Leitfähigkeits-Maximum ausgehend, eine Zunahme oder Abnahme der Temperatur stets von einer Abnahme in der Molekularleitfähigkeit begleitet wird.

Beim Leitfähigkeitsmaximum $t = \tau$ nimmt der Ausdruck

$$\alpha = \frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2}$$

die unbestimmte Gestalt $\frac{0}{0}$ an, besitzt aber denselben konstanten Wert, der in gewöhnlicher Weise ausgerechnet werden kann.

Wir haben

$$\left[\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2}\right]_{t=\tau} = \left[\frac{\frac{d\mu_t}{dt}}{2\mu_\tau (t-\tau)}\right]_{t=\tau} = \left[\frac{\frac{d^2\mu_t}{dt^2}}{2\mu_\tau}\right]_{t=\tau}$$

Nun können wir den Wert $\frac{d^2\mu_t}{dt^2}$ aus der Gleichung

$$\mu_t = \mu_0 (1 + bt - ct^2)$$

berechnen. Wir haben

$$\frac{d\mu_t}{dt} = \mu_0 b - 2\mu_0 ct$$

$$\frac{d^2\mu_t}{dt^2} = -2\mu_0 c$$

woraus sich ergibt

$$\alpha_\tau = \left[\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2}\right]_{t=\tau} = -\frac{\mu_0 c}{\mu_\tau}$$

Bei den folgenden Versuchen und Tabellen sind aus den experimentell gefundenen Werten der Leitfähigkeit von Pyridinlösungen bei verschiedenen Temperaturen die Werte von b und c in der allgemeinen Gleichung

$$\mu_t = \mu_0 (1 + bt + ct^2)$$

berechnet. Aus dieser Gleichung sind dann in oben angeführter Weise die Temperaturen des maximalen Leitvermögens und die entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten abgeleitet. Aus diesen Werten und den für μ_t

experimentell gefundenen Zahlen werden alsdann die „Temperaturkoeffizienten“

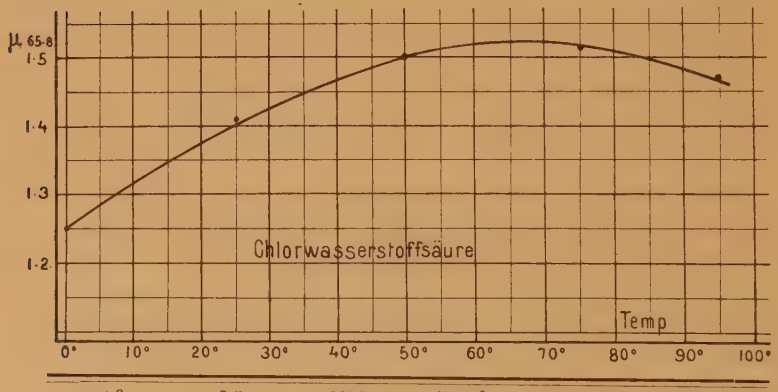
$$\alpha_t = \frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t - \tau)^2}$$

bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Wenn nun die Kurven Parabeln sind, muß α_t konstant bleiben; wie man aus folgenden Zahlen ersieht, ist dies tatsächlich sehr näherungsweise der Fall.

Aus der Gleichung $\alpha_\tau = -\frac{\mu_0 c}{\mu_\tau}$ wird der α-Wert auch beim Leitfähigkeitsmaximum berechnet.

In einigen Fällen ist die Kurve scheinbar eine Gerade (so bei Hexanitrodiphenylamin und Dioxychinondicarbonsäureester), wofür die Erklärung wohl die ist, daß der Scheitelpunkt der Parabel sehr hoch liegt, sodaß der weit davon entfernte Ast als Gerade erscheint.

Chlorwasserstoffsäure (Pyridoniumchlorid).



t^0	0^0	25^0	50^0	75^0	95^0
$\mu_{65,8}$	1,25	1,41	1,50	1,51	1,47

Nach den Versuchen bei den höchsten Temperaturen wurde hier, wie in allen Fällen, die Leitfähigkeit nochmals bei 25^0 bestimmt, und (wo nichts besonderes bemerkt ist) stets unverändert gefunden — als Nachweis, daß sich merkliche Mengen des Pyridins nicht verflüchtigt hatten.

Folgende Gleichung stellt sehr genau die Kurve dar

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}006449\ t - 0{,}00004742\ t^2).$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich

$$\tau = 68^0;\ \mu_\tau = 1{,}52$$

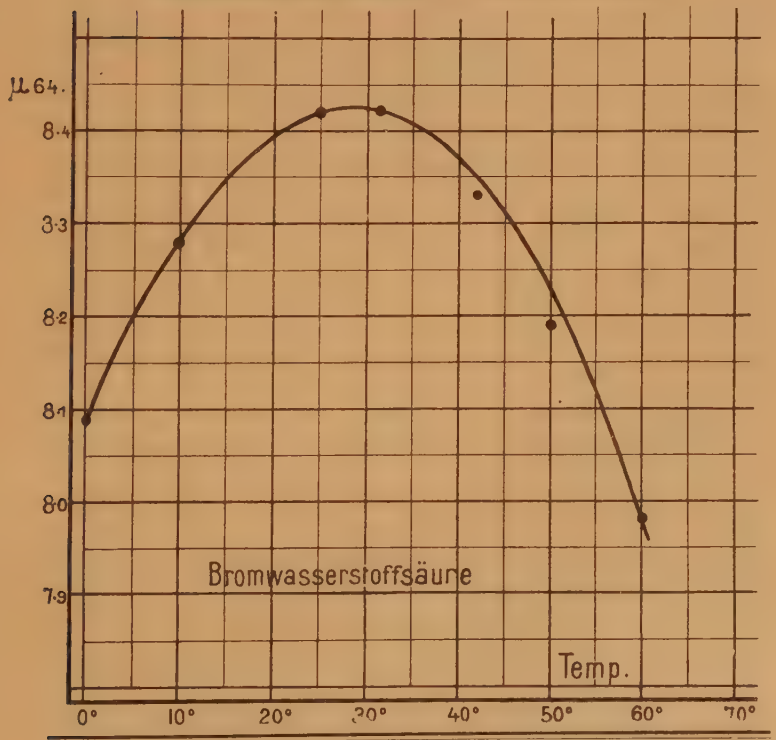
Für den Temperaturkoeffizienten α ergeben sich dann bei den verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

Temperatur	0^0	25^0	50^0	95^0	Mittel
$\alpha_\tau = -\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	38	39	40	44	40

Beim Leitfähigkeitsmaximum von 68^0 ergibt sich

$$\alpha_\tau = -39 \times 10^6.$$

Bromwasserstoffsäure (Pyridoniumbromid).



t^0	0^0	10^0	25^0	$31{,}5^0$	42^0	50^0	60^0
μ_{64}	8,09	8,28	8,42	8,42	8,33	8,19	7,98

Das Leitfähigkeitsmaximum liegt danach zwischen 25^0 und 30^0, die Kurve wird durch die Gleichung dargestellt:

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}003207\ t - 0{,}00005627\ t^2).$$

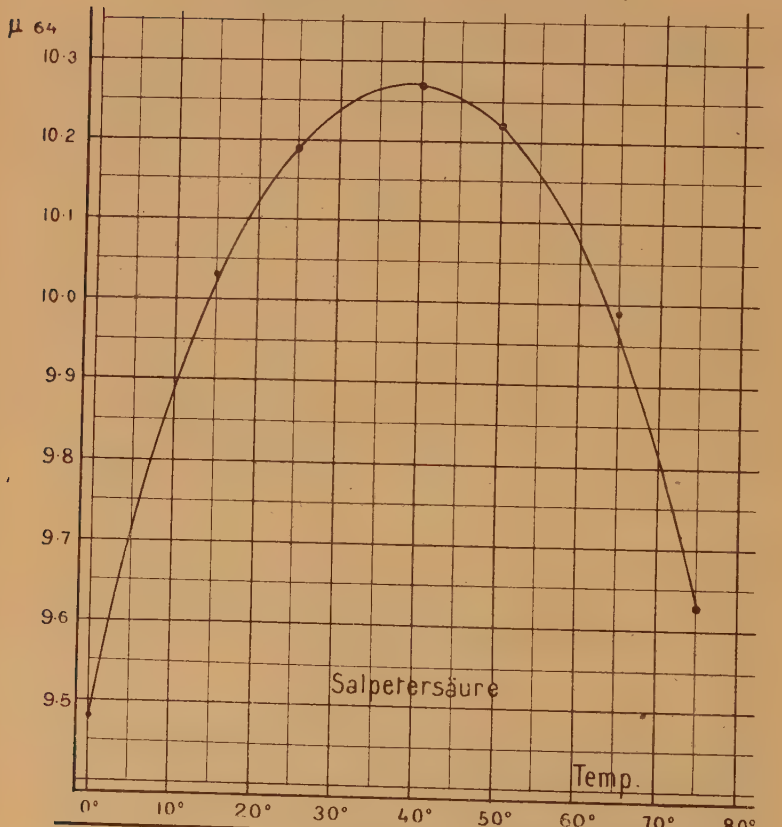
Aus dieser Gleichung berechnet sich die Temperatur des maximalen Leitvermögens zu $\tau = 28^0$, die der entsprechenden Leitfähigkeit zu $\mu_\tau = 8{,}425$. Für α_t ergeben sich dann, bei den entsprechenden Temperaturen, folgende Werte:

Temperatur	0^0	10^0	42^0	50^0	60^0	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	51	53	57	57	52	54

Bei dem Leitfähigkeitsmaximum haben wir

$$\alpha_\tau = -54 \times 10^{-6}.$$

Salpetersäure (Pyridoniumnitrat).



t^0	0^0	15^0	25^0	40^0	50^0	65^0	75^0
μ_{64}	9,48	10,03	10,19	10,27	10,22	9,99	9,63

Das Leitfähigkeitsmaximum liegt in der Nähe von 40°, die Molekularleitfähigkeit als Funktion der Temperatur wird dargestellt durch die Gleichung

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}003633\ t - 0{,}00004658\ t^2),$$

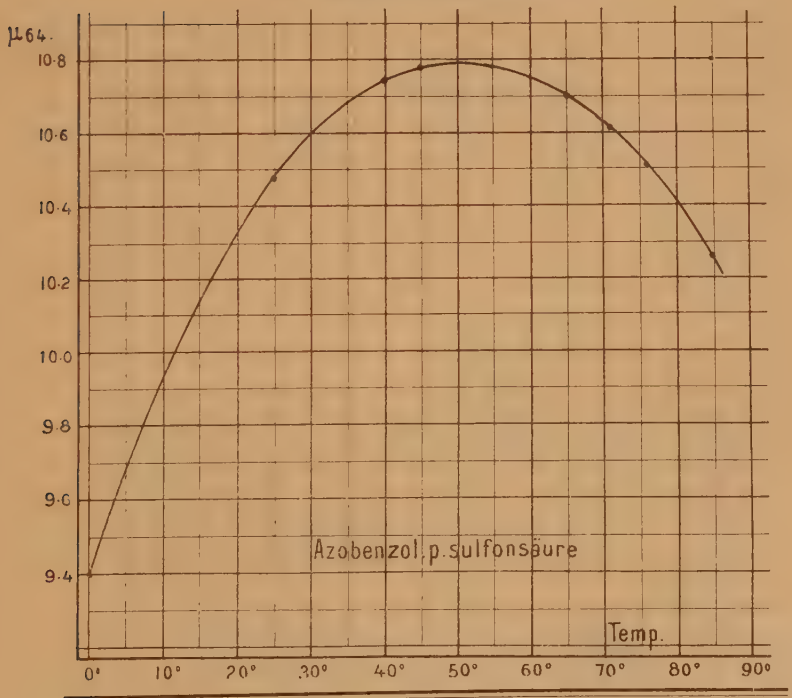
aus der sich die Temperatur des maximalen Leitvermögens $\tau = 39^0$ ergibt, der die Molekularleitfähigkeit $\mu_\tau = 10{,}27$ entspricht. Für α bei verschiedenen Temperaturen haben wir dann folgende Werte:

Temperatur	0°	15°	25°	65°	75°	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	50	41	40	40	48	44

Bei dem Leitfähigkeitsmaximum berechnen wir

$$\alpha_\tau = -43 \times 10^{-6}.$$

Azobenzol-p-Sulfonsäure.



t^0	0°	25°	40°	45°	65°	71°	76°	85°
μ_{64}	9,40	10,48	10,74	10,78	10,70	10,61	10,51	10,26

Das Maximum liegt bei 50°. Zwischen 25 und 80° ist die Temperatur-Leitfähigkeitskurve sehr genau durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\mu_t = \mu_{25}\,[1 + 0{,}002260\ (t—25) — 0{,}00004346\ (t—25^2)];$$

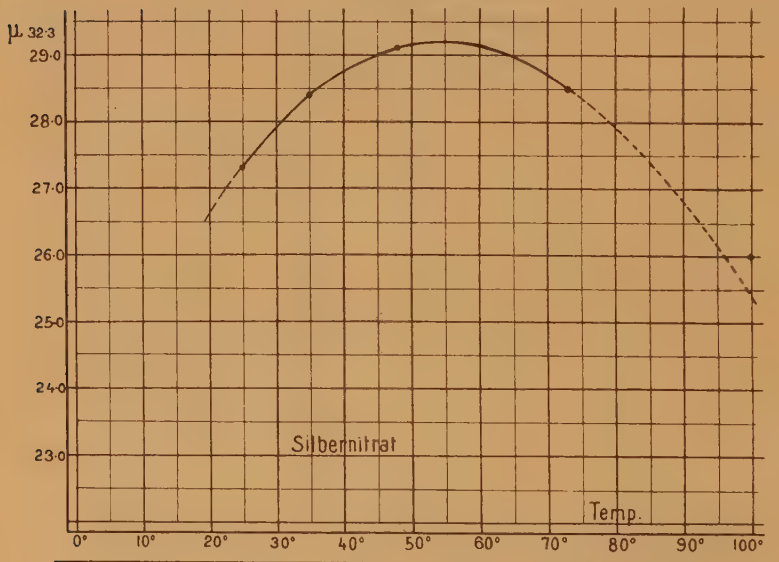
aus der Gleichung ergeben sich $\tau = 51$ und $\mu_\tau = 10{,}79$.

Für α werden folgende Zahlen berechnet:

Temperatur	0°	25°	65°	71°	76°	85°	Mittel (25–85°)
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau\,(t-\tau)^2} \cdot 10^6$	50	43	43	42	42	43	42

Ber. beim Leitfähigkeitsmaximum $\alpha_\tau = -42 \times 10^{-6}$.

Silbernitrat.



t^0	25°	35°	48°	75°	100°
$\mu_{32,2}$	27,3	28,4	29,1	28,5	26,0

Die Gleichung der Temperaturkurve zwischen 25 und 75° ist folgende:

$$\mu_t = \mu_0\ ^1)\ (1 + 0{,}009959\ t — 0{,}00009054\ t^1),$$

aus welcher sich $\tau = 55°$ und $\mu_\tau = 29{,}2$ ergeben.

---

[1]) $\mu_0 = 22{,}9$ (berechnet).

Für a werden folgende Werte berechnet:

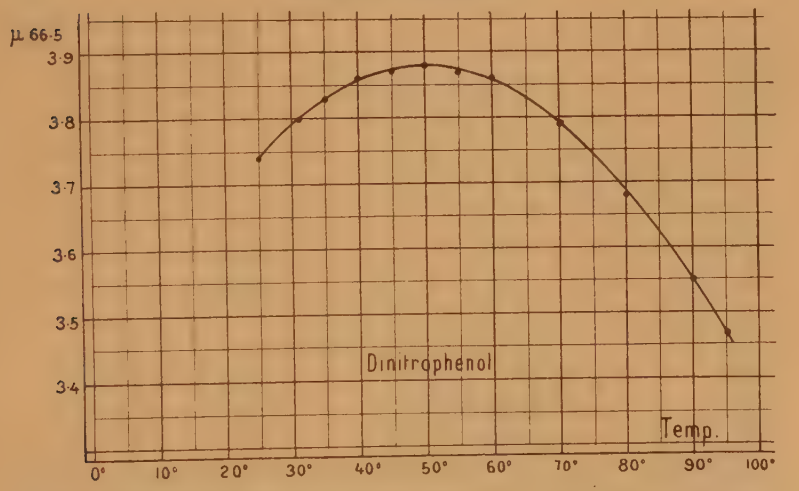
Temperatur	25°	35°	73°	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	72	68	74	71

Bei dem Leitfähigkeitsmaximum berechnet sich

$$a_\tau = -71 \times 10^{-6}.$$

Wie man aus der Kurve ersieht, ist die Molekularleitfähigkeit bei 100° etwas größer als dem Werte der Parabel entspricht. Diese Abweichung ist zweifellos auf zunehmende Konzentration der Lösung, infolge von Verdunsten des Pyridins bei dieser hohen Temperatur und dessen Kondensation in den oberen Teilen des Gefäßes zurückzuführen.

2-4-Dinitrophenol.



t^0	25°	31°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	70°	80°	90°	95°
$\mu_{66.5}$	3,74	3,80	3,83	3,86	3,87	3,88	3,87	3,86	3,79	3,68	3,55	3,47

Beim Dinitrophenol stellt die Kurve, welche die Molekularleitfähigkeit als Funktion der Temperatur ausdrückt, besonders genau eine Parabel dar; ihr Scheitel liegt bei etwa 50°; bei gleichem Temperaturintervalle oberhalb und

unterhalb 50° besitzt die Lösung gleichgute Leitungsfähigkeit. Die Gleichung der Kurve ist folgende:

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}006549\ t - 0{,}00006473\ t^2),$$

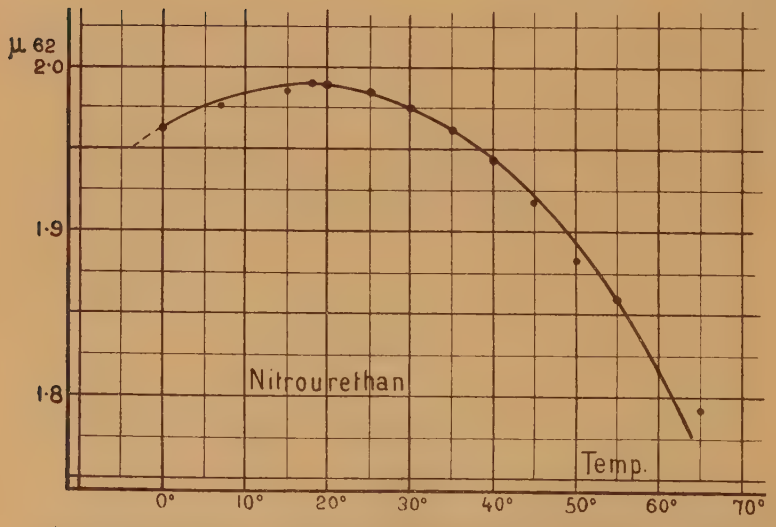
worin $\mu_0 = 3{,}33$ ist; die daraus berechnete Temperatur maximalen Leitvermögens ist $\tau = 50{,}6$; $\mu_\tau = 3{,}88$. Für α berechnen sich dann bei den verschiedenen Temperaturen folgende Zahlen:

Temperatur	25°	35°	65°	80°	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	55	53	56	58	55

Beim Leitfähigkeitsmaximum berechnet sich:

$$\alpha_\tau = -55{,}5 \times 10^{-6}.$$

Nitrourethan.



t^0	0°	7°	15°	18°	20°	25°	30°	35°	40°
μ_{62}	1,962	1,976	1,986	1,991	1,989	1,986	1,976	1,962	1,943

t^0	45°	50°	55°	65°
μ_{62}	1,918	1,884	1,860	1,793

Das Maximum liegt bei 18°. Gleichung der Kurve:

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}001618\ t - 0{,}0000465\ t^2),$$

aus dieser Gleichung berechnet man $\tau = 17{,}4^0$, $\mu_\tau = 1{,}99$.

Für α ergeben sich folgende Werte:

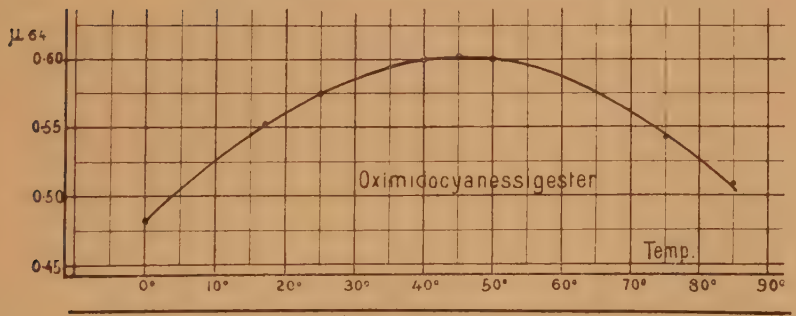
Temperatur	0°	35°	45°	55°	65°	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	48	47	48	46	44	47

Beim Leitfähigkeitsmaximum ergibt sich:

$$\alpha_\tau = -46 \times 10^{-6}.$$

Die Kurve stellt also fast genau eine Parabel dar.

Oximidocyanessigester.



t^0	0°	17°	25°	40°	45°	50°	75°	85°
μ_{64}	0,482	0,554	0,575	0,599	0,603	0,600	0,543	0,509

Auch hier ist die Kurve näherungsweise eine Parabel, deren Scheitel eine Temperatur von ungefähr 45° und eine molekulare Leitfähigkeit von 0,603 entspricht. Gleichung:

$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}01225\ t - 0{,}0001376\ t^2),$$

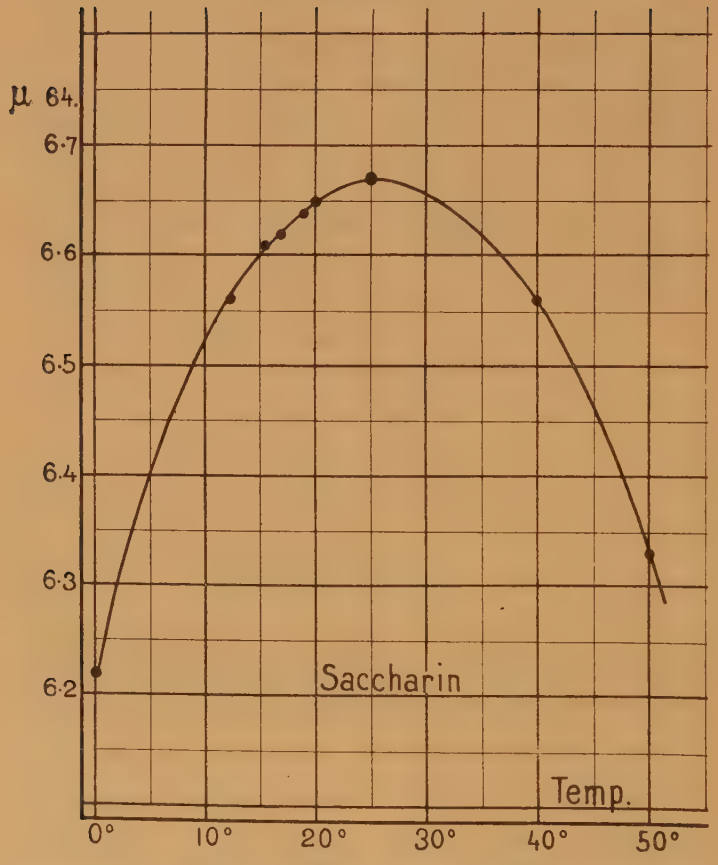
aus welcher sich $\tau = 44{,}5$, $\mu_\tau = 0{,}603$ ergeben. Für α berechnet sich dann:

Temperatur	0°	17°	25°	75°	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	101	108	122	107	109

Beim Leitfähigkeitsmaximum ergibt sich

$$\alpha_\tau = -110 \times 10^{-6}.$$

Saccharin.



t^0	0^0	$12{,}5^0$	$15{,}5^0$	17^0	19^0	20^0	25^0	40^0	50^0
μ_{64}	6,22	6,56	6,61	6,62	6,64	6,65	6,67	6,56	6,33

Die Temperaturleitfähigkeitskurve ist durch eine Parabel, deren Scheitel eine Temperatur von ungefähr 25^0 entspricht, gut dargestellt. Gleichung:

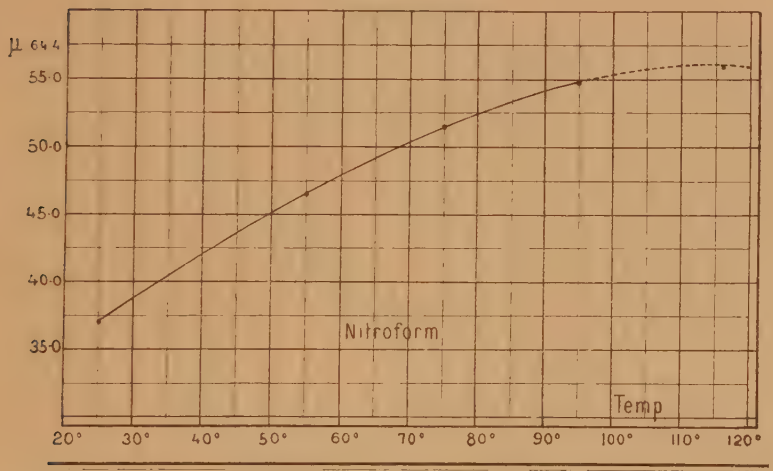
$$\mu_t = \mu_0 (1 + 0{,}005342\ t - 0{,}0001008\ t^2);$$

daraus berechnet Temperatur des maximalen Leitvermögens:

$\tau = 26{,}5^0$. Für α erhalten wir dann folgende Werte, wenn $\mu_\tau = 6{,}67$ angenommen wird:

Temperatur	0^0	$12{,}5^0$	40^0	50^0	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	96	97	91	92	94

Nitroform.



t^0	25^0	55^0	75^0	95^0
$\mu_{64,4}$	37,1	46,6	51,6	54,8

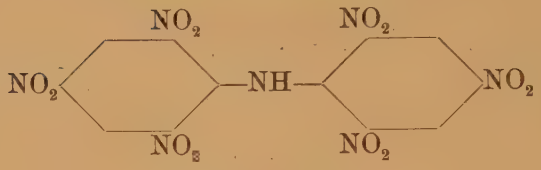
Bei einer Pyridinlösung von Nitroform läßt sich die Temperatur des maximalen Leitvermögens deshalb nicht erreichen, weil sich die Lösung bei höherer Temperatur zersetzt. Zwischen 25^0 und 95^0 wird die Temperatur-Leitfähigkeitskurve durch die Gleichung

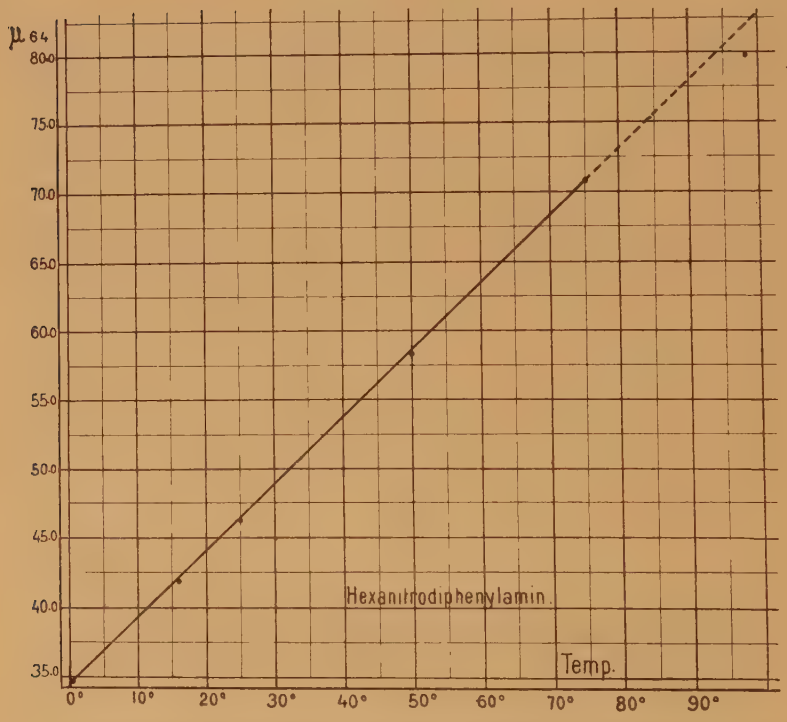
$$\mu_t = \mu_{25}\,[1 + 0{,}001074\,(t-25) - 0{,}0000590\,(t-25)^2]$$

dargestellt. Nehmen wir an, daß diese Gleichung auch die Kurve bei höheren Temperaturen darstellt, so berechnen wir für die Werte t und μ_t beim Leitfähigkeitsmaximum $\tau = 116$, $\mu_\tau = 55{,}1$. Aus diesem extrapolierten Werte für τ und μ_τ ergeben sich für α bei 25^0, 55^0 und 75^0 folgende Zahlen:

Temperatur	25^0	55^0	75^0	Mittel
$-\frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t-\tau)^2} \cdot 10^6$	40	41	38	39

Hexanitrodiphenylamin





t^0	0^0	16^0	25^0	50^0	75^0	98^0	25^0
μ_{64}	34,5	41,9	46,3	58,3	70,7	79,7	46,3

Die Leitfähigkeit einer $^1/_{64}$ normalen Pyridinlösung von Hexanitrodiphenylamin erscheint also zwischen 0^0 und 75^0 als eine Gerade; die Temperatur des maximalen Leitvermögens liegt ersichtlich weit über dem Siedepunkt des Pyridins.

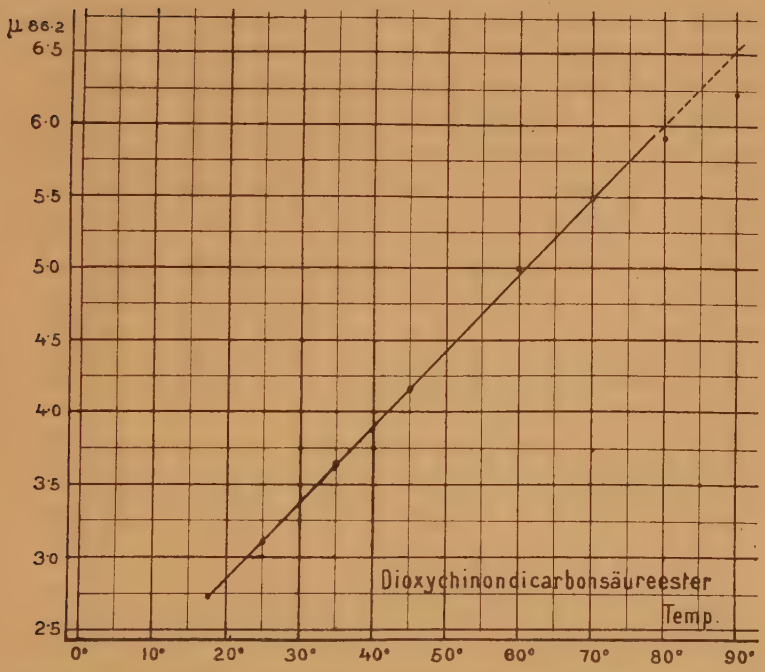
Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 75°, in gewöhnlicher Weise ausgerechnet, hat den Wert

$$\alpha_{37,5} = \frac{\mu_{75} - \mu_0}{\mu_0 \cdot 75} = 139{,}7 \cdot 10^{-4}$$

und ist daher von ungefähr derselben Größe wie der einer wässerigen Lösung von Essigsäure ($\alpha = 146 \cdot 10^{-4}$).

Dioxychinondicarbonsäureester

$C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$.



t^0	17,5°	25°	35°	45°	60°	70°	80°	90°	25°
$\mu_{36,2}$	2,73	3,11	3,63	4,18	4,99	5,47	5,92	6,23	3,11

Wie bei einer Pyridinlösung von Hexanitrodiphenylamin ist zwischen 10° und 70° die molekulare Leitfähigkeit einer

Pyridinlösung von Dioxychinondicarbonsäureester näherungsweise eine lineare Funktion der Temperatur; der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 25° und 70° besitzt den Wert

$$\alpha_{47,5} = \frac{\mu_{70} - \mu_{25}}{\mu_{25} \cdot 45} = 168{,}3 \cdot 10^{-4}.$$

Auch bei den Pyridinlösungen des Dioxychinondicarbonsäureesters liegt die Temperatur des maximalen Leitvermögens über dem Siedepunkt des Pyridins.

Temperaturen des maximalen Leitvermögens wurden nicht nur bei denjenigen Substanzen beobachtet, die in Pyridinlösung verhältnismäßig gut leiten, sondern auch bei solchen, deren Pyridinlösungen schlechte oder sogar sehr schlechte Elektrolyte sind. In einigen Fällen entsprechen die Leitfähigkeitsmaxima Temperaturen, die unter 0° liegen. Doch ließen sich genaue Berechnungen hier nicht anstellen, weil bei den Messungen dieser schlecht leitenden Lösungen die Beobachtungsfehler ziemlich groß sind.

Dimethylhydroresorcin.

t°	—11°	0°	15°	25°	37°	47°	70°
μ 64	0,131	0,125	0,102	0,086	0,074	0,065	0,051

Leitfähigkeitsmaximum unter —10°

Benzoesäure.

t°	—10°	0°	25°	50°	
μ 66,4	0,033	0,034	0,028	0,025	Leitfähigkeitsmax. zwischen 10° und 0°.

Trichlorphenol.

t°	25°	40°	52°	77°	
μ 67,2	0,035	0,036	0,036	0,035	Leitfähigkeitsmax. bei ungefähr 50°

Amidotetrazol.

t°	0°	25°	30°	40°	50°	70°	80°
μ 64	0,172	0,176	0,177	0,180	0,183	0,193	0,199

Leitfähigkeitsmaximum nicht erreicht.

Zusammenstellung der Resultate.

Substanz	τ (Temperatur des Maximums der Leitfähigk.)	μ_τ (Maximum der Leitfähigkeit)	$-\alpha \cdot 10^6$
Oximidocyanessigester.	44,5	0,603	110
Saccharin	26,5	0,67	94
Silbernitrat	55,0	29,2	71
Dinitrophenol . . .	50,6	3,88	55
Bromwasserstoffsäure .	28,0	8,45	54
Nitrourethan	17,4	1,99	47
Salpetersäure	39,0	10,27	44
Azobenzol-p-sulfosäure	51,0	10,79	42
Nitroform	[116]	[55,1]	40
Chlorwasserstoffsäure .	68,0	1,52	40

Aus obenstehenden Zahlen ersieht man folgendes:

1. Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit von Pyridinlösungen besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen echten Säuren und Pseudosäuren.

2. Die Ansicht von Walden und Centnerszwer, daß bei Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd die Temperatur des maximalen Leitvermögens im allgemeinen um so höher liegt, je größer die Leitfähigkeit selbst ist, wird für Pyridinlösungen nicht bestätigt. Denn bei Chlorwasserstoffsäure z. B. erreicht die Leitfähigkeit ihren Maximalwert erst bei 68°, während bei der etwa 5mal so gut leitenden Bromwasserstoffsäure die Temperatur maximalen Leitvermögens schon bei 28° liegt. Ferner liegt für Dinitrophenol der Maximalpunkt bei 50°, für die besser leitende Saccharinlösung aber schon bei 26°.

Diskussion.

Die allgemeine Bedeutung der obenstehenden Kurven ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden. Die Veränderung der Leitfähigkeit bei Änderung der Temperatur hängt von zwei Faktoren ab: 1. Veränderung der Anzahl der vorhandenen Jonen. 2. Veränderung ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit dieser Größen von einander ist durch die Gleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}$$

ausgedrückt. Wenn eins der Glieder auf der rechten Seite unendlich klein wird im Vergleich mit dem andern, geht die Temperatur-Leitfähigkeitskurve in eine Gerade über. Je größer der Dissoziationsgrad, desto weniger beeinflußt seine Veränderung die elektrische Leitfähigkeit; oder mit anderen Worten, in obiger Gleichung wird das zweite Glied der rechten Seite von um so geringerer Bedeutung, je größer x wird. Es ist daher vorauszusagen, daß, je größer unter sonst gleichen Bedingungen das Jonisierungsvermögen des Lösungsmittels ist, desto weniger die elektrische Leitfähigkeit durch Veränderung des Dissoziationsgrades beeinflußt werden wird. Je größer dagegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen ist, desto geringer wird der Einfluß einer Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit, desto mehr wächst aber der Einfluß einer Veränderung des Dissoziationsgrades.

Für den Einfluß der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit eines Stoffs in verschiedenen Lösungsmitteln ist nun in erster Linie deren Dielektrizitätskonstante maßgebend, weil letztere annähernd ihrer Dissoziationskraft proportional sind.

Die Dielektrizitätskonstanten der wichtigsten Lösungsmittel sind folgende:

Wasser = 81	flüssiges Ammoniak = 22
Methylalkohol = 32,5	Schwefeldioxyd = 14,8
Äthylalkohol = 22	Pyridin = 12,4.

Zu erwarten ist nun, und auch tatsächlich beobachtet, daß, je größer die Dielektrizitätskonstante, desto höher auch die Temperatur des Leitfähigkeitsmaximums liegt.

In Wasser, einem Lösungsmittel mit sehr großer Dielektrizitätskonstante, ist der Dissoziationsgrad viel größer als in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Wie man daher voraussagen kann, ist bei gewöhnlicher Temperatur die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Änderung der Temperatur fast vollständig auf eine Veränderung der Jonenbeweglichkeit zurückzuführen. Der Dissoziationsgrad selbst ändert sich bei gewöhnlichen Temperaturen so wenig, daß sein Einfluß ganz zurücktritt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad aber merklich ab; der Einfluß dieses Rückganges auf die elektrische Leitfähigkeit steigt, erreicht aber einen meßbaren Wert erst bei sehr hohen Temperaturen; denn erst dann weichen die Kurven, welche die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur darstellen, von einer Geraden ab.

Im Vergleich zum Wasser besitzen bekanntlich Methyl- und Äthylalkohol, flüssiges Ammoniak, Schwefeldioxyd und Pyridin viel kleinere Dielektrizitätskonstanten (s. Tabelle). Dementsprechend ist, wie sich auf der Gleichung auf Seite 54 ergibt, bei diesen schwächer dissoziierend wirkenden Lösungsmitteln der Einfluß des Gliedes $v \frac{dx}{dt}$ bedeutender als beim Wasser. Bei Alkoholen und Ammoniak, deren Dielektrizitätskonstante nur etwa $^1/_3$ von der des Wassers ist, liegen die Temperaturmaxima zwar auch noch über dem Siedepunkt, aber doch nicht so hoch als beim Wasser. Bei flüssigem Schwefeldioxyd und Pyridin erreicht also die Dielektrizitätskonstante noch kleinere Werte, und die hohe elektrische Leitfähigkeit, die bei manchen Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd zum Vorschein kommt, ist wie bei Lösungen in flüssigem Ammoniak auf eine große Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen zurückzuführen. Man könnte daher voraussagen, daß bei diesen beiden Lösungsmitteln der Einfluß einer Veränderung des Dissoziationsgrades sich

besonders deutlich nachweisen ließe. In der Tat haben Walden und Centnerszwer[1]) für verschiedene Substanzen in Schwefeldioxydlösung die Temperaturen des maximalen Leitvermögens zwischen -70^0 und $+7^0$ gefunden; und in Pyridinlösung liegt, wie man aus obenstehenden Tabellen und Kurven ersieht, dieses Temperaturmaximum meist so niedrig und so günstig, daß sich der Einfluß einer Änderung des Dissoziationsgrades auf die elektrische Leitfähigkeit besonders deutlich nachweisen läßt.

Wenn es sich also im allgemeinen um den Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit handelt, so wird der Einfluß einer Veränderung des Dissoziationsgrades auf das Leitvermögen um so größer sein, je kleiner das Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels wird; um so leichter kann man also Temperaturen des maximalen Leitvermögens oder Temperaturen negativer Koeffizienten nachweisen. Wenn andererseits die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen in dem betreffenden Lösungsmittel abnorm groß ist, so wird auch aus diesem Grunde der Einfluß einer Veränderung des Dissoziationsgrades desto größer.

Vorgehende Betrachtungen sind einfache Ableitungen aus der Gleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = C\left(x \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dx}{dt}\right)$$

Man muß aber daran erinnern, daß für jedes einzelne Lösungsmittel die Veränderung des Dissoziationsgrades durch die Temperatur von der Jonisationswärme des gelösten Stoffes abhängt. Es ist dann zu erwarten, daß die Temperatur, bei welcher der Ausdruck $v \cdot \frac{dx}{dt}$ numerisch gleich $x \cdot \frac{dv}{dt}$ wird — also die Temperatur maximalen Leitvermögens — für verschiedene Elektrolyte sehr verschieden sein wird, und zwar desto kleiner, je größer die Dissoziationswärme der betreffenden Elektrolyte ist. So kann, wie von Arrhenius[2]) schon längst gezeigt worden ist, selbst in wässeriger Lösung bei Substanzen,

[1]) loc. cit.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **4**, 112.

welche nicht sehr stark dissoziiert sind und deren Jonisationswärme groß ist, eine Veränderung des Dissoziationsgrades durch Änderung der Temperatur einen relativ großen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit ausüben.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen mathematisch betrachtet. Wenn eine Veränderung der Temperatur auf die Beweglichkeit der Jonen und den Dissoziationsgrad in entgegengesetzter Weise wirkt, ist ein Maximum der Temperatur-Leitfähigkeitskurve zu erwarten.

2. Es wird theoretisch abgeleitet, daß bei ein und demselben Elektrolyte die Temperatur des maximalen Leitvermögens desto niedriger liegen sollte, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

3. Diese Ableitungen werden durch das bisher bekannte Verhalten von Lösungen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, flüssigem Ammoniak und flüssigem Schwefeldioxyd, besonders deutlich auch durch die vorliegende Untersuchung von Lösungen in Pyridin bestätigt. Der Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit ist vor allem in Pyridinlösungen für eine große Reihe anorganischer und organischer Säuren und Pseudosäuren sowie wie für Silbernitrat genau untersucht worden. Die Temperaturen des maximalen Leitvermögens ließen sich in Pyridinlösungen fast stets überschreiten, also die Temperaturkurven über das Leitfähigkeitsmaximum hinaus verfolgen.

4. Die Temperaturkurven des Leitvermögens aller Stoffe, deren Leitfähigkeitsmaximum praktisch erreicht werden kann, sind Parabeln; die Gleichung der Parabel

$$\mu_t = \mu_0 (1 + bt + ct^2)$$

läßt sich gut mit den gefundenen Zahlen in Einklang bringen.

5. Aus dieser Gleichung läßt sich nach den Methoden der Differentialrechnung die Temperatur der maximalen Leit-

fähigkeit und die entsprechende Molekularleitfähigkeit berechnen. Die berechneten und die experimentell gefundenen Werte stimmen gut mit einander überein.

6. Es wird als Maß des Temperatureffekts der Ausdruck für den „wahren Temperaturkoeffizienten“

$$\alpha = \frac{\mu_t - \mu_\tau}{\mu_\tau (t - \tau)^2}$$

theoretisch abgeleitet, der, falls die Kurven Parabeln sind, unabhängig von der Temperatur sein muß. Auch dies ist tatsächlich der Fall.

7. Das Temperaturmaximum der Leitfähigkeit liegt für Lösungen ein und desselben Stoffs um so höher, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, was für Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Pyridin nachgewiesen worden ist.

8. Die Beobachtungen von Walden und Centnerszwer, daß für Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd die Temperatur des maximalen Leitvermögens im allgemeinen um so höher liegt, je größer die Leitfähigkeit selbst ist, werden für Pyridinlösungen nicht bestätigt.

9. Durch die verhältnismäßig schnelle Abnahme des Dissoziationsgrades bei steigender Temperatur dürfte zum Teil die Tatsache erklärt werden, daß zahlreiche Substanzen gerade in Pyridinlösung mittels Siedepunktsmethode undissoziiert gelöst erscheinen, obgleich sie bei den niederen Temperaturen, bei denen die Leitfähigkeitsversuche gewöhnlich ausgeführt werden, verhältnismäßig gut leiten.

II. Einfluß des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit.

Die Veranlassung zu den Versuchen dieses Abschnitts lag in der auffallenden Beobachtung, daß Jodwasserstoffsäure, also Pyridoniumjodid in Pyridinlösung, sehr viel besser leitet, als es nach den Versuchen von Laszczynski und Gorski[1]) mit Pyridinlösungen von Jodkalium, Jodnatrium und Jodammonium zu erwarten war.

Für die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{32}$ normalen Pyridinlösung von jodwasserstoffsaurem Pyridin bei 25° wurde der Wert $\mu_{32} = 27{,}4$ g gefunden.

Aus den Zahlen Laszczynskis und Gorskis, welche wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalijodide die Leitfähigkeit bei viel größeren Verdünnungen bestimmen mußten, ergibt sich durch Extrapolation für Kaliumjodid in $^1/_{32}$ normaler Lösung $\mu_{32} = 13{,}0$, also ein rund nur halb so großer Wert als für Pyridoniumjodid.

Diese große Differenz veranlaßte zunächst noch einige Parallelversuche über die Leitfähigkeit der Pyridinsalze und Kaliumsalze einiger anderer Säuren in Pyridinlösung. Hierfür eigneten sich Nitroform und Pikrinsäure besonders gut, da nicht nur deren Pyridinsalze, sondern auch deren Kaliumsalze in Pyridin leichter löslich sind als Kaliumjodid.

Danach konnten beide Reihen schon in stärkeren Konzentrationen direkt verglichen werden, was namentlich weitgehend für die Nitroformsalze möglich war:

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **4**, 299 (1897).

Leitfähigkeit in Pyridin bei 25°.

Nitroformpyridin	$\mu_{32} = 32{,}28$	$\mu_{64} = 37{,}07$
Nitroformkalium	$\mu_{32} = 19{,}55$	$\mu_{64} = 22{,}85$
Pikrinsaures Pyridin	$\mu_{32} = 18{,}79$	$\mu_{64} = 22{,}31$
Pikrinsaures Kalium	$\mu_{96} = 9{,}22$	$\mu_{196} = 11{,}79.$

Aus den beim Kaliumpikrat für μ_{96} und μ_{192} gefundenen Werten ergibt sich durch Extrapolation für $\mu_{32} = 5{,}0$.

Ebenso erhält man aus den von Carrara und Levi bestimmten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einer $^1/_{200}$ normalen Kaliumjodidlösung in Pyridin nach der Gleichung

$$\mu_t - \mu_{t'}[1 + 0{,}01238\,(t-t') - 0{,}0000436\,(t-t')^2]$$

da der Temperaturkoeffizient von der Verdünnung fast unabhängig ist, die Molekularleitfähigkeit einer $^1/_{32}$ normalen Jodkaliumlösung bei 25° zu $\mu_{32} = 14{,}0$.

Die Zusammenstellung der Leitfähigkeitswerte dieser sechs Salze in Pyridin zeigt nicht nur, daß die Leitfähigkeit des Pyridinsalzes in Pyridin stets sehr viel größer ist, sondern auch, daß der Unterschied zwischen den Kalium- und Pyridinsalzen der drei Säuren Nitroform, Pikrinsäure und Jodwasserstoff fast genau gleich groß ist.

	μ_{32}	
Nitroformpyridin	33,28	$\triangle = 13{,}73$
Nitroformkalium	19,55	
Pyridoniumjodid	27,35	$\triangle = 13{,}3$
Kaliumjodid	[14,0]	
Pikrinsaures Pyridin	18,79	$\triangle = 13{,}7$
Pikrinsaures Kalium	[5,0]	

Hieraus darf man wohl schließen, daß die Pyridin- und Kaliumsalze dieser drei Säuren in Pyridinlösung ungefähr gleichstark dissoziiert sind; die viel größere Leitfähigkeit der drei Pyridinsalze in Pyridin wird daher bei der Gleichheit der Anionen darauf zurückzuführen sein, daß die Pyridonium-

ionen den elektrischen Strom in Pyridinlösung viel besser leiten, als die Kaliumionen. Nun kann man aber kaum annehmen, daß die wirkliche oder absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions (C_5H_5NH) in Pyridin so viel größer ist als die des Jons K, weil bekanntlich Kalium eine viel größere Jonenbeweglichkeit besitzt als alle organischen Ammoniumionen, deren Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht des Anions beträchtlich abnimmt. So sollte deshalb gerade umgekehrt die wahre Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions beträchtlich kleiner sein als die des Ammonium- bezw. Kalium-Jons.

Daß nicht die abnorm große Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions die Ursache der großen Leitfähigkeit der Pyridoniumsalze in Pyridin ist, geht auch daraus hervor, daß Methylpyridoniumjodid, also das Jon der quaternären Ammonbase $C_5H_5NCH_3$ in Pyridin erheblich schlechter leitet als Pyridoniumion C_5H_5NH, obgleich nach Bredig doch gerade die quarternären Ammoniumionen eine erheblich größere Jonenbeweglichkeit in Wasser besitzen als die isomeren niedriger substituierter Jonen. Gefunden wurde nämlich für

Methylpyridoniumjodid $C_5H_5N\langle^{CH_3}_{J}$ in Pyridin.

μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
17,2	20,6	24,9

Die abnorm große Leitfähigkeit von Pyridoniumjodid in Pyridin kann also nur auf einer speziellen Eigentümlichkeit, bezw. nur auf einer sekundären Einwirkung des Pyridoniumions C_5H_5NH auf Pyridin C_5H_5N beruhen. In der Tat liegt hier der besondere Fall vor, daß das eine Jon des gelösten Salzes sich von dem Molekül des Lösungsmittels nur durch Addition eines (geladenen) Wasserstoffatoms, also eines Wasserstoffions unterscheidet. Daß in dieser Tatsache der Grund der abnorm hohen Leitfähigkeit liegt, wird ferner dadurch bestätigt, daß ganz dieselbe Abnormität wie in dem „basischen“ Lösungsmittel Pyridin,

auch in „sauren“ Lösungsmitteln wie Ameisensäure und Essigsäure, auftritt. Wie die folgenden Versuche zeigen, leiten also auch ameisensaure Salze in Ameisensäure, sowie essigsaure Salze in Essigsäure sehr viel besser als alle anderen Salze. Diese Versuche gestatteten auch den direkten Nachweis, daß alle diese Salze bei gleicher Verdünnung gleich stark dissoziiert sind.

Versuche in ameisensaurer Lösung

wurden mit einer nach Zanninovich-Tessarin[1]) durch Ausfrieren des reinsten käuflichen Präparats gereinigten Säure vom Schmelzpunkt 7,1° angestellt. Natürlich waren auch alle Salze vorher über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Natrium- und Kaliumchlorid sind in Ameisensäurelösung schon von Zanninovich-Tessarin, Natriumformiat ist dagegen noch nicht untersucht worden. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Molekulargewichte in Ameisensäure (Konstante = 27,7).

	p (gr Salz auf 100 g Säure)	△ (Siedepunktserhöhung)	M' (gefund. Mol. Gew.	$i = \frac{\text{ber. M}}{\text{gef. M'}}$
Natriumformiat . . .	0,763	0,525	40,2	1,68
Mol. Gew. = 68	2,000	1,390	40,6	1,67
	4,379	3,195	38,0	1,78
Natriumchlorid . . .	1,526	1,18	35,8	1,63
Mol. Gew. = 58,5	2,467	1,94	35,2	1,66
	4,644	3,73	34,5	1,70
Kaliumchlorid . . .	1,055	0,64	45,7	1,63
Mol. Gew. = 74,5	1,696	1,03	45,6	1,63
	3,446	2,10	45,4	1,64

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. **19**, 254.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß $i = \frac{M}{M^1}$ auch hier bei allen drei Salzen fast denselben Wert besitzt. Natriumformiat ist also in Ameisensäurelösung durchaus nicht kryoskopisch verschieden von Natriumchlorid und anderen Salzen.

Die Leitfähigkeit derselben Salze in Ameisensäure befindet sich in der nächsten Tabelle.

Die daselbst für Natriumchlorid und Kaliumchlorid angegebenen Zahlen sind aus der Arbeit von Zanninovich-Tessarin (loc. cit.) entnommen. Die spezifische Leitfähigkeit der von Zanninovich-Tessarin verwandten Ameisensäure betrug $2{,}9 \times 10^{-4}$ Einheiten, während die von mir verwandte reinste Säure nur eine spezifische Leitfähigheit von $1{,}6 \times 10^{-4}$ Einheiten besaß, also jedenfalls noch reiner war.

Die eingeklammerten Werte sind entweder interpoliert oder extrapoliert.

Kaliumformiat	Kaliumchlorid	
$\mu_{13,46} = 56{,}5$		
$\mu_{26,92} = 59{,}8$		
$[\mu_{32} = 61{,}0]$	$\mu_{32} = 40{,}7$	Diff. = 20,3
	$\mu_{64} = 43{,}5$	

Natriumformiat	Natriumchlorid	
$\mu_{23,5} = 56{,}7$		
$[\mu_{32} = 58{,}0]$	$\mu_{32} = 37{,}4$	Diff. = 20,6
$\mu_{47} = 60{,}4$	$\mu_{64} = 39{,}43$	

In wässeriger Lösung haben wir dagegen für

Natriumformiat	$\mu_{32} = 93{,}6$
Chlornatrium	$\mu_{32} = 113{,}6$
Chlorkalium	$\mu_{32} = 135{,}7$

Man ersieht daraus, daß, während in wässeriger Lösung die Chloride die besseren Leiter sind, in Ameisensäure umgekehrt die Formiate viel besser leiten. Ferner ersieht man,

daß der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten von Kaliumformiat und Kaliumchlorid in Ameisensäure fast ebensogroß ist, wie der von Natriumformiat und Natriumchlorid, denn er beträgt in beiden Fällen bei μ_{32} etwa 20 Einheiten.

Nehmen wir nun an, daß die Überführungszahlen der Jonen der Alkalichloride in Ameisensäurelösung von derselben Größe sind, wie die in wässeriger Lösung gefundenen, so ergibt sich aus obigen Werten der zwei Kaliumsalze, wenn u, v, v′ die Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen $K^{\cdot}$ resp. $(H \cdot COO)'$, Cl' in Ameisensäurelösung darstellen:

$$\frac{u}{u+v'} = 0{,}494;\ n(u+v') = 40{,}7;\ n(u+v) = 61.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{v}{v'} = \frac{40{,}9}{20{,}6} = 1{,}98$$

d. i. die scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit des Ameisensäureions $(H \cdot COO)'$ ist in Ameisensäurelösung fast doppelt so groß als die des Chlorions Cl'.

Ähnlich ergibt sich aus den für die Natriumsalze gefundenen Werten:

$$\frac{u}{u+v'} = 0{,}386;\ n(u+v') = 37{,}4;\ n(u+v) = 58$$

$$\frac{v}{v'} = \frac{43{,}6}{23} = 1{,}90$$

also wieder fast genau dieselbe abnorme, fast doppelt so große scheinbare Beweglichkeit des Formiation in Ameisensäure.

In wässeriger Lösung haben wir dagegen

$$\frac{v}{v'} = \frac{46{,}7}{65{,}4} = 0{,}714$$

d. i. die Wanderungsgeschwindigkeit des Formations in Wasser ist nur reichlich $^2/_3$ von der des Chlorions.

Für Essigsäurelösung liegen die Verhältnisse ganz analog. Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumacetat in Eisessig ist schon von Völlmer[1]) untersucht worden. Da sich

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. **29**, 187 (1899).

Kaliumjodid in Essigsäure zu wenig löst, habe ich die elektrische Leitfähigkeit von Natriumjodid in diesem Lösungsmittel bestimmt. Die hierzu verwandte sorgfältig gereinigte Essigsäure leitete sehr wenig, ihre spez. Leitfähigkeit war kleiner als $0{,}6 \times 10^{-7}$.

Natriumjodid in Essigsäure bei 25^0 $\mu_{61,7} = 0{,}38$
Kaliumacetat „ „ „ 26^0 $\mu_{71,4} = 6{,}0$.

Obgleich sich diese Zahlen nicht so genau vergleichen lassen wie die vorhergehenden, zeigen sie doch unzweifelhaft, daß ein Alkaliacetat in Essigsäure sehr viel besser leitet als ein Alkalihaloid.

Endlich ist dasselbe Phänomen von Dempwolff bei „Jonenwanderungen in Methylalkohol als Lösungsmittel“ [1]) beobachtet worden. Danach ist Leitfähigkeit von Natriummethylat in Methylalkohol so groß, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Methoxylions CH_3O' in Methylalkohol ebenfalls etwa doppelt so groß erscheint wie die der Halogenionen. Auch Tijmstra [2]) hat ähnliche Beobachtungen gemacht, wonach das Methoxyl in Methylalkohol sogar mit größerer Wanderungsgeschwindigkeit erscheint als das Hydroxyljon.

Im Anschluß an die zuerst zitierte Arbeit hat H. Danneel [3]) eine „Notiz über Jonengeschwindigkeiten“ veröffentlicht, deren Ausführungen sich sehr weitgehend mit den aus den obigen Versuchen zu ziehenden Schlüssen decken. Nach Danneel würde aus seinen (unten genauer zu behandelnden) Entwickelungen „folgen, daß jedes Jon eine scheinbare Beschleunigung erfährt, wenn in der Lösung Moleküle sind, die ein gleiches Jon abzuspalten vermögen, also die Jonen eines nur teilweise dissoziierten Salzes würden infolge Anwesenheit der undissoziierten Moleküle eine scheinbare Beweglichkeitserhöhung erfahren“.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **5**, 637 (1904).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 345.
[3]) Zeitschr. für Elektrochem. **11**, 249 (1905).

Tatsächlich sind also nach den obigen Versuchen derartige Erscheinungen überall mit Sicherheit nachzuweisen. Pyridoniumion scheint abnorm stark zu wandern in Pyridinlösung, Ameisensäureion in Ameisensäure, Essigsäureion in Essigsäure, Methoxylion in Methylalkohol. Die Erklärungen, die schon vor dem Bekanntwerden von Danneels Notiz für dieses eigenartige Phänomen gegeben worden sind, seien in unveränderter Form angeführt — und zwar für den Fall: Pyridoniumion (PyH) in Pyridin (Py).

Die beobachtete abnorm hohe Leitfähigkeit von Pyridoniumsalzen in Pyridin kann, wie gezeigt wurde, nicht auf eine wirklich abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit von Pyridinion in Pyridin zurückgeführt werden; sie muß daher — wenigstens zum Teil — eine scheinbare sein: das Pyridoniumion wird also nicht, wie z. B. das Kaliumion in der Pyridinlösung von Kaliumjodid, durch die ganze Flüssigkeitsschicht des Pyridins ohne Beteiligung des Lösungsmittels hindurchwandern, sondern das Pyridonium wird mit dem Pyridin so reagieren, daß sich das Lösungsmittel an dem Wanderungsvorgange aktiv beteiligt: dies ist nur möglich dadurch, daß das Jon (PyH) seinen Wasserstoff an ein benachbartes Pyridinmolekül abgibt, das dadurch zu PyH wird, und daß sich dieser Vorgang kontinuierlich wiederholt: danach wird gewissermaßen der elektrisch geladene Wasserstoff des Pyridoniums (PyH) von einem Pyridinmolekül zum anderen transportiert.

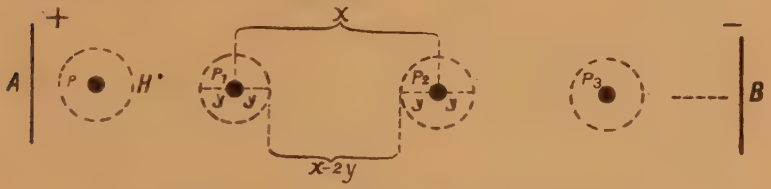
Diese Verhältnisse lassen sich folgendermaßen noch weiter im Sinne der Molekulartheorie entwickeln und veranschaulichen:

Nehmen wir an, daß die kugelförmig gedachten Moleküle des Lösungsmittels durch P_1, P_2, P_3 ... repräsentiert werden, daß die Kugeloberfläche, deren Mittelpunkte P und deren Radius y sei, der Ort des Wasserstoffatoms ist, welches mit einem Pyridinmolekül das Pyridonium-Kation $(C_5H_5NH)^{\cdot}$ bildet und daß x die Entfernung zwischen den Mittelpunkten

P_1 und P_2 zweier nächststehenden Moleküle des Lösungsmittels bezeichnet.

Wir wollen ferner annehmen, daß das Wasserstoffatom der Sitz der positiven Ladung auf dem so entstehenden Pyridoniumjon $(C_5H_5NH)^{\cdot}$ ist.

Die Wanderung des Jons wird nun in Pyridinlösung folgendermaßen stattfinden:



Zuerst wandert das Jon P-H· in der Richtung von A nach B durch den Raum zwischen zwei Molekülen des Lösungsmittels, bis es in die Entfernung y von dem nächststehenden Moleküle P_1 kommt, in welcher die Anziehungskraft zwischen P_1 und H· ebenso groß wie die zwischen P und H· ist. Alsdann kann ein Austausch stattfinden, das geladene Wasserstoffatom wird an das Molekül P_1 treten und ein neues Jon P_1—H· bilden, das seinerseits weiter nach P_2 wandert usw. Die ganze Strecke, die das Jon $(C_5H_5NH^{\cdot})$ durchläuft, wird also durch n(x—2y) ausgedrückt, wobei n eine von der Entfernung zwischen den Elektroden abhängige Konstante ist.

Dagegen wandert in der Pyridinlösung eines Kaliumsalzes das Kaliumion durch die ganze Strecke nx; wenn nun v_p bezw. v_k die wahren Wanderungsgeschwindigkeiten des Pyridin- bezw. Kaliumions darstellen, so haben wir für das Verhältnis zwischen den beobachteten Werten von v_p und v_k folgende Gleichung:

$$\frac{v_p \text{ beob.}}{v_k \text{ beob.}} = \frac{nx/v_k}{n(x-2y)/v_p} = \frac{v_p}{v_k} \cdot \frac{x}{x-2y}$$

d. h. in Pyridinlösung ist der Wert des Bruchs (beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumjons):

(beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumjons) $\frac{x}{x-2y}$ mal so groß als man nach Analogie der Werte in anderen Lösungsmitteln erwarten sollte.

Bei diesen „scheinbar" abnorm hohen Wanderungsgeschwindigkeiten von Jonen handelt es sich also darum, daß sich geladene Wasserstoffatome ablösen, entweder primär vom Kation, wie im Falle Pyridoniumjodid in Pyridin, oder primär vom Lösungsmittel, wie im Falle Formiat in Ameisensäure und Acetat in Essigsäure.

Es ist also nur die bekannte Beweglichkeit des Wasserstoffs in neuer Form die Ursache dieser Erscheinung.

Und so zeigt sich auch die bekannte Schwerbeweglichkeit des Alkyls bei diesem Phänomen wieder nur in neuer Form darin, daß Methylpyridoniumjodid im Pyridin diese Abnormität nicht, oder wohl richtiger, nur in sehr geringem Grade zeigt. Denn es ist μ_{32} bei 25° für:

Pyridoniumjodid = 27,4; Methylpyridoniumjodid = 17,0;
Kaliumjodid = 14,0.

Allerdings ist der Wert von Methylpyridoniumjodid doch etwas höher, als der (freilich extrapolierte) Wert für Kaliumjodid. Dies weist, da $C_5H_5NH^{\cdot}$ sicher langsamer wandert als $K^{\cdot}$, darauf hin, daß auch das Methyl im $C_5H_5NCH_3$ in geringem Grade sich ablöst und auf ein Nachbarmolekül C_5H_5N übertragen wird.

Für die große Wanderngsgeschwindigkeit des Ameisensäure-Jons in Ameisensäure gilt natürlich das gleiche. Man kann hier sogar aus den auf S. 64 angeführten Werten der Jonenbeweglichkeiten von $HCOO'$ und Cl' in den betr. Medien das Verhältnis zwischen der Größe der Moleküle des Lösungsmittels und ihrer Entfernung voneinander berechnen. Nach der Theorie ist:

$$\frac{\text{Beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit des Jons } H(COO)' \text{ in Ameisensäure}}{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Jons } Cl' \text{ in Ameisensäure}} = \frac{x}{x-2y} \cdot \frac{\text{Wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit des Jons } (HCOO)}{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Jons } Cl'}$$

Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis zwischen den wirklichen (absoluten) Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, haben wir

$$1{,}94 = \frac{x}{x-2y} \cdot \frac{46{,}7}{65{,}4}$$

woraus sich ergibt

$$\frac{2y}{x} = 0{,}286.$$

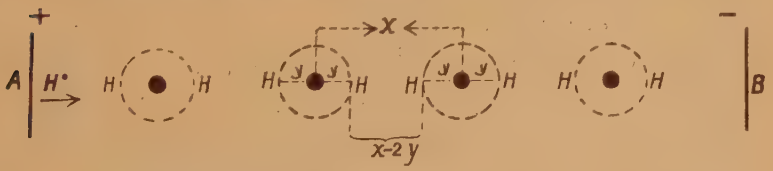
Die Fähigkeit der Jonen, mit dem Lösungsmittel in dem erwähnten Sinne durch Austausch von Wasserstoff zu reagieren und dadurch scheinbar abnorm schnell zu wandern, ist auch für beide Jonen des Wassers in wässeriger Lösung möglich:

$$H\cdot + O\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ H\end{matrix} \longrightarrow HOH + H\cdot$$

$$OH' + HOH \longrightarrow OH_2 + OH'$$

Daß die beobachtete sehr große Jonenbeweglichkeit des Wasserstoffions kaum, vor allem aber die des Hydroxylions nicht allein auf die große Wanderungsgeschwindigkeit zurückzuführen sein dürfte, sondern auf die aktive Beteiligung des Wassers im Sinne der obigen Entwicklungen, hat bereits H. Danneel so ausführlich dargetan, daß auf dessen Darlegungen verwiesen werden kann und nur die mathematischen Entwicklungen dieser Vorgänge auch für H-Jon und OH-Jon in wässeriger Lösung kurz gegeben werden mögen.

Die Wanderung des Wasserstoffions vollzieht sich nach folgendem Schema ganz analog:



Das Wassermolekül sei durch eine Kugel vom Radius y dargestellt, in deren Mittelpunkt das Sauerstoffatom, an deren Oberfläche die zwei Wasserstoffatome sich befinden mögen.

Alle Wasserstoffmoleküle besitzen die Neigung, sich in zwei Jonen zu spalten:

$$H \cdot O \cdot H \rightleftarrows H^{\cdot} + (OH)'.$$

Kommt ein Wasserstoffion in die Entfernung y vom Sauerstoffatom des Wassermoleküls, so ist es gleichgültig, welches von den drei Wasserstoffatomen ferner als Jon funktioniert.

Angenommen, ein Wasserstoffion wandere in wässeriger Lösung von A nach B durch den Raum zwischen zwei Wassermolekülen bis in die Entfernung y vom Sauerstoffatom des nächsten Wassermoleküls. Alsdann wird eines von den anderen beiden H-Atomen, welches sich um eine Strecke 2y der negativen Elektrode näher befindet, als Jon funktionieren und seinerseits nach dem nächststehenden Moleküle wandern, wo derselbe Austausch sich wiederholt. Ist nun die mittlere Entfernung zwischen den Sauerstoffatomen zweier nächststehenden Wassermoleküle = x, so wird das Verhältnis zwischen der wirklichen vom H-Jon durchmessenen Strecke und der Entfernung zwischen den Elektroden ausgedrückt durch

$$\frac{n(x-2y)}{nx} = \frac{x-2y}{x}$$

und daraus folgt: (beobachtete oder scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit des H-Jons in H_2O-Lösung) : (wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit) = x : (x—2y).

Auf das Hydroxylion lassen sich genau dieselben Betrachtungen anwenden nach dem folgenden Schema:

$$H \cdot O' + H \cdot O \cdot H \longrightarrow H \cdot O \cdot H + {}'OH.$$

Auch sei noch auf zwei analoge Fälle, und zwar zuerst auf das Verhalten eines Bromids in flüssigem Bromwasserstoff hingewiesen. Nach Steele, Mac Intosh und Archibald[1]), welche die Überführungszahlen ver-

---

[1]) Phil. Trans. of Royal Soc. (A) **205**, 99—167 (1905). Ztschr. phys. Chem. **55**, 2.

schiedener Salze in Bromwasserstoff bestimmt haben, ist die des Trimethylammoniums in Trimethylammoniumbromid ganz abnorm gering; dies weist bei der guten Leitfähigkeit des Salzes darauf hin, daß die des Broms abnorm hoch ist. Auch hier also wird die Reaktion stattfinden:

$$Br' + HBr \longrightarrow BrH + Br'.$$

Zweitens sind nach noch nicht veröffentlichten Versuchen über die Leitfähigkeit von Stoffen in absoluter Schwefelsäure verschiedene, zum Teil ganz abnorme Erscheinungen nur dadurch zu erklären, daß das Jon SO_4H der sauren Sulfate KSO_4H mit der Schwefelsäure reagiert:

$$SO_4H' + HSO_4H \longrightarrow SO_4H_2 + SO_4H'$$

und so scheinbar abnorm rasch wandert.

Nur eine Ausnahme scheint vorhanden zu sein: Nach Franklin und Cady[1]) scheint die Wanderung des Ammoniumions in flüssigem Ammoniak, die durch Verschiebung eines Meniskus gemessen wurde, beträchtlich kleiner zu sein als die des Kaliumjons. Da hiernach flüssiger Ammoniak sich als Lösungsmittel ganz anders verhalten würde als Pyridin, wäre eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse in flüssigem Ammoniak sehr erwünscht.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 519.

Anhang.

Indirekter Nachweis von Aci-Nitroformester.

Die vor kurzem entdeckten Aci-Nitrophenolester haben begreiflicherweise zu Versuchen geführt, die damit nachgewiesene Isomerie von farblosen und farbigen Estern einer tautomeren Wasserstoffverbindung auch bei anderen farblosen Pseudosäuren aufzufinden, die gleich den Nitrophenolen unter Atomverschiebung farbige Salze und farbige Jonen bilden. Ein solcher, allerdings nur indirekter Nachweis ist beim Nitroform gelungen. Dasselbe ist, nach den Untersuchungen von Hantzsch[1]), im undissoziierten Zustand als Pseudosäure echtes farbloses Trinitromethan, aber mit sehr großer Tendenz zur Jonisationsisomerie begabt, da es schon durch Wasser weitgehend in die gelben Jonen der echten Säure, des Aci-Nitroforms, und vollständig durch Alkalien in die gleich konstituierten gelben Aci-Nitroformsalze übergeht.

Die beiden tautomeren Formen der Wasserstoffverbindung, die als bewegliches Gleichgewicht in allen gelben Nitroformlösungen existieren,

$$H \cdot C(NO_2)_3 \rightleftarrows C\begin{matrix}=NO_2H \\ -(NO_2)_2\end{matrix}$$

in gesonderten Isomeren (wie beim Phenylnitromethan) isolieren zu können, ist deshalb kaum wahrscheinlich, weil die Umlagerungsgeschwindigkeit der zwei Formen (wie auch die Ammoniakreaktion, d. i. die anscheinend direkte Bildung des Aci-Nitroformsalzes aus echtem Nitroform, zeigt) so

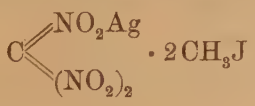
[1]) Berl. Ber. **32**, 628 (1899).

groß ist, daß sich, ähnlich wie beim Trinitrophenol, die jeweilig begünstigte Form mit unmeßbar großer Geschwindigkeit herstellen wird.

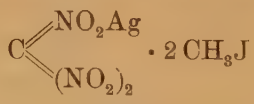
Etwas günstigere Verhältnisse waren bei den Alkylderivaten zu erwarten. Der tautomeren Wasserstoffverbindung sollten zwei isomere Ester entsprechen:

Echter Nitroformester. Aci-Nitroformester.

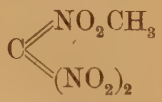
Von denselben ist der erstere, der Kohlenstoffester, als Trinitroäthan die farblose, stabile Form, die dementsprechend auch bei der Alkylierung des Silbersalzes nach den bisherigen Versuchen allein entsteht. Der labile Sauerstoffester, der wie die farbigen Aci-Nitrophenolester auch farbig sein sollte, ist bisher bei dieser Reaktion noch nicht nachgewiesen. Dennoch ergab sich bei genauerer Verfolgung der in der Nitrophenolreihe zu den Aci-Estern führenden Reaktion (Silbersalz + Jodmethyl) auch beim Nitroform eine auf die Bildung des Aci-Esters hinweisende Beobachtung. Wie aus Nitrophenolsilber durch Alkylierung regelmäßig eine kleine Menge freies Nitrophenol entsteht, so bildet sich analog aus Nitroformsilber stets etwas freies Nitroform, dessen Entstehung auch hier wohl nur als Verseifungsprodukt des Aci-Esters gedeutet werden kann, zumal sich ja die Aci-Nitrophenolester tatsächlich durch Wasser sehr rasch verseifen, Wasser aber deshalb nicht ausgeschlossen werden kann, weil Nitroformsilber überhaupt nur als kristallwasserhaltiges Salz existiert. Die von dieser Annahme ausgehenden Versuche haben auch ergeben, daß die Menge des freien Nitroforms bei sinkender Temperatur zunimmt, also auch hierbei die Menge des Aci-Esters zunehmend wurde; sie führten bei etwa —75° zu einem Additionsprodukte



das zwar unter wasserfreien indifferenten Flüssigkeiten bei steigender Temperatur und im trockenen Zustande explosionsartig in Trinitroäthan übergeht, aber unter wasserhaltigen Flüssigkeiten quantitativ Nitroform liefert. Dagegen erhält man durch Alkylierung des ätherlöslichen Silbernitroformhydrats in ätherischer oder auch in wässeriger bezw. alkoholischer Lösung, auch bei derselben Temperatur, bei der die feste Verbindung Nitroform liefert, stets fast quantitativ Trinitroäthan und nur Spuren von Nitroform. Diese auffallend verschiedenen Umsetzungen können nur so erklärt werden: Gelöstes Nitroformsilber reagiert mit Jodmethyl fast nur in Form seiner Jonen. Das Nitroformion $C(NO_2)_3$ hat zwei anlagerungsfähige Stellen, die eine am Sauerstoff, die andere am Kohlenstoff. Wird Methyl addiert, so kann es a priori sowohl an den Sauerstoff treten und Aci-Nitroformester bilden, als auch an den Kohlenstoff treten und Trinitroäthan erzeugen. Da nun aber letzteres der stabile Ester ist, wird es unter diesen Bedingungen fast ausschließlich gebildet und es treten unter diesen Umständen nur Spuren des Aci-Esters oder vielmehr seines Verseifungsproduktes auf. Das feste Additionsprodukt

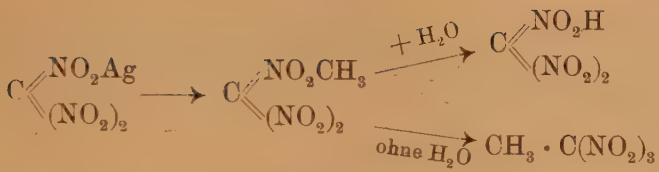


kann dagegen nur intramolekular, im undissoziierten Zustande sich umsetzen; es wird also das noch direkt am Sauerstoff fixierte Silber durch Methyl ersetzt und so primär ausschließlich Aci-Nitroformester



erzeugt.

Dieser ist aber im freien Zustande noch unbeständiger als Aci-Trinitrophenoläther; ist Wasser zugegen, so verseift er sich spontan zu freiem Nitroform; ist Wasser völlig abwesend, so isomerisiert er sich spontan zu Trinitroäthan:



Da unter solchen Verhältnissen die Isolierung des Aci-Nitroformesters aussichtslos erscheinen mußte, wurden die weiteren Versuche aufgegeben. Doch ist damit wenigstens die primäre Bildung und vorübergehende Existenz des Aci-Nitroformesters indirekt nachgewiesen.

Das erwähnte Additionsprodukt könnte an sich nicht nur Aci-Nitroformsilber-Di-Jodmethyl $C(NO_2)_3Ag\,2\,CH_3J$, sondern auch Aci-Nitroformester-Jodsilber-Jodmethyl $C(NO_2)_3CH_3$, $AgJ.\ CH_3J$ sein; doch ist diese letztere Auffassung aus den im experimentellen Teil entwickelten Gründen ausgeschlossen.

Experimenteller Teil.

Aci-Nitroformsilber-Jodmethyl, $C(NO_2)_3Ag \cdot 2\,CH_3J$.

Die zum Trinitroäthan führende Alkylierung von Nitroformsilber bei gewöhnlicher Temperatur ist schon früher beschrieben worden.[1]) Fügt man dagegen bei etwa -75^0 (im Ätherkohlensäuregemisch) zu der ätherischen Lösung des Nitroformsilberhydrats überschüssiges Jodmethyl, so beginnt augenblicklich die Ausscheidung intensiv gelber Kristallchen, die nach kurzer Zeit vollendet ist. Dieselben sind

Aci-Nitroformsilber-Jodmethyl, $C(NO_2)_3Ag \cdot 2\,CH_3J$.

So haltbar dieses Additionsprodukt bei dieser tiefen Temperatur ist, so unbeständig ist es bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Abfiltrieren und Trocknen zersetzt es sich regelmäßig spontan unter schwacher Explosion: die gelben Kristalle zerspringen unter Krachen, verbreiten dabei einen Rauch von Trinitroäthan und sind dann in ein Gemisch dieses Nitrokörpers mit Jodsilber umgewandelt. Unter solchen

[1]) Hantzsch und Rinckenberger, Berl. Ber. **32**, 636 (1899).

Umständen konnten die Kristalle unmöglich abgewogen und direkt analysiert werden. Ihre Zusammensetzung wurde folgendermaßen ermittelt:

1. Indirekte Analyse.

Die bei —75° erzeugten Kristalle wurden mit Äther von gleicher Temperatur ausgewaschen und dann sofort in stark abgekühlten, wasserhaltigen Alkohol gegeben, worin sie sich sehr rasch zersetzten. Nachdem der Inhalt des Stöpselglases gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, wurde vom Jodsilber direkt in eine Silbernitratlösung filtriert, über Nacht stehen gelassen, das hierdurch aus dem Jodmethyl gebildete Jodsilber wieder abfiltriert, und nunmehr das entstandene freie Nitroform (eventuell nach Entfernen des Silbersalzes durch Chlorkaliumlösung) durch Titration mit Natron auf den neutralen Punkt bestimmt. Hierbei ergab sich:

$$AgJ = 0{,}3388 \text{ g}$$
$$AgJ \text{ aus } CH_3J = 0{,}3401 \text{ „}$$

$C(NO_2)_3H$ entsprechend 18,9 ccm NaOH; berechnet aus der Menge des $AgJ = 18{,}0$ ccm.

Die Verbindung enthält also auf 1 Atom Ag 2 Atome J und 1 Mol. $C(NO_2)_3H$.

2. Annähernd direkte Analyse

bei ca. —7° (im Freien bei Winterkälte) ausgeführt.

Die mit Äther bei etwa —75° gewaschenen Kristalle wurden in ein Stöpselglas mit wässerigem Alkohol gegeben, das mit seinem Inhalt vor- und nachher gewogen wurde. Danach betrug die Menge der Verbindung (sehr annähernd) 0,429 g.

Das nach dem Stehen abfiltrierte Jodsiber wog 0,1826 g, während nach obiger Formel sich ergeben sollten 0,1838 g.

Im Filtrat wurden Jodmethyl und Nitroform gemeinsam bestimmt. Die Flüssigkeit wurde im verschlossenen Kolben bei etwa 40° mit einer bestimmten Menge (23,3 ccm $^n/_{10}$) Natron 2 Tage lang digeriert, und dann das von dem Nitroform und durch Verseifung des Jodmethyls nicht neutrali-

sierte, unverändert übrig gebliebene Natron zurücktitriert. Gefunden wurden so als restierend 15,74 ccm $^n/_{10}$ Natron; berechnet auf die obige Menge der Kristalle 15,81 ccm, in sehr guter Übereinstimmung.

Es war nur noch zu entscheiden, ob die Verbindung statt der Formel $C(NO_2)_3Ag \cdot 2CH_3J$ nicht vielmehr der Formel $C(NO_2)_3CH_3$, AgJ, CH_3J entspricht, also ob sie nicht statt Nitroformsilber-Di-Jodmethyl vielmehr eine Verbindung von 1 Mol. Aci-Nitroformmethylester mit 1 Mol. Jodsilber und 1 Mol. Jodmethyl sei. Diese Annahme ist jedoch dadurch ausgeschlossen, daß die gelben Kristalle selbst bei —75° sich aus der ätherischen Lösung von Nitroformsilber + Jodmethyl sehr rasch (in einigen Sekunden) ausgeschieden haben, während dieselbe Lösung, wenn sie nur auf etwa —30° abgekühlt wird, klar bleibt und erst bei etwa 10° langsam Jodsilber abscheidet. Es scheidet sich also bei der tiefen Temperatur von —75° nur die additiv gebildete Molekularverbindung ab und zwar sehr rasch, weil sie alsdann äußerst schwer löslich ist; die eigentliche Umsetzung oder Alkylierung, die bereits vollzogen sein müßte, wenn die gelben Kristalle ein Derivat des Aci-Nitroformesters von der Formel $C(NO_2)_3CH_3$, AgJ, CH_3J wären, vollzieht sich tatsächlich viel langsamer und erst bei viel höherer Temperatur.

Nitroformsilber-Jodmethyl hält sich nicht nur bei —70° unter der Flüssigkeit beliebig lange, sondern bleibt auch noch bei 0° unverändert. Zwischen +6° bis +8° zersetzt es sich dagegen spontan, gleichviel ob es sich unter einer indifferenten Flüssigkeit oder an der Luft befindet: die Kristalle zerspringen unter Krachen, eventuell unter Verbreitung eines Rauches von Trinitroäthan, und sind dann in diesen Nitrokörper und Jodsilber übergegangen. Dagegen entsteht unter wasserhaltigen Flüssigkeiten auch weit unter 0° fast ebenso glatt Nitroform.

Zur möglichst quantitativen Bestimmung der aus der festen Doppelverbindung hervorgehenden Produkte (Nitroform bezw. Trinitroäthan) und der zum Vergleich daneben

untersuchten Alkylierungsprodukte von Nitroformsilberlösungen durch Jodmethyl wurde so verfahren:

Nach vollendeter Reaktion, die sich natürlich je nach der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels mehr oder minder rasch vollzieht und deren Ende sich durch die vollendete Ausscheidung des Jodsilbers zu erkennen gibt, wurde abfiltriert, im Rückstande das etwa vorhandene Trinitroäthan durch Äther extrahiert und nach dessen Verdunsten sofort rein vom Smp. 57° erhalten und gewogen, wobei freilich der durch die Flüchtigkeit des Nitrokörpers bedingte Verlust unberücksichtigt bleiben mußte. Das Filtrat wurde, wenn rein wässerig, mit Schwefelsäure stark angesäuert, mit Äther oder Benzol wiederholt bis zum Verschwinden der gelben Farbe extrahiert und im Extrakt das Nitroform aus der Lösung durch alkoholisches Kali oder Ammoniak gefällt und in Form dieser Salze gewogen; noch zweckmäßiger aber durch Pyridin in das aus Wasser umkristallisierbare Pyridinsalz verwandelt, das sich in wässeriger Lösung mit Natron und Phenolphthalein scharf titrieren läßt;

0,1678 g Nitroformpyridin erforderten 9,65 ccm NaOH, ber. 9,66 ccm;

0,1830 g Nitroformpyridin erforderten 10,51 ccm NaOH, ber. 10,54 ccm.

Wurde die Zersetzung bezw. Alkylierung in Methyl- oder Äthylalkohol vorgenommen, so mußte natürlich vorher der Alkohol im Vakuum größtenteils entfernt, bezw. die Mischung mit Wasser verdünnt werden, wogegen sich bei Anwendung indifferenter Medien (Äther oder Benzol) das Nitroform aus dem Filtrat vom Jodsilber durch Wasser bis zum Verschwinden der gelben Farbe extrahieren und dann titrieren ließ.

Die gelben Kristalle von Nitroformsilber-Jodmethyl wurden wegen ihrer Explosibilität unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kältegemisch von —75° und Auswaschen mit Äther von gleicher Temperatur in die auf etwa

—20° abgekühlte Flüssigkeit geworfen; die Reaktion des Gemisches (Nitroformsilber + Jodmethyl) wurde möglichst bei derselben Temperatur vollzogen. Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate gewonnen, die der besseren Übersicht wegen nebeneinander gestellt sind.

Gemisch $C(NO_2)_3Ag \cdot H_2O + 2CH_3J$	Verbindung $C(NO_2)_3Ag \cdot 2CH_3J$
In Wasser bei 0° reagierend. Aus 5 g Ag-Salz 2,8 g $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$ 0,3 g $K \cdot C(NO_2)_3$ d. i. Trinitroäthan: 88% Nitroform: 8% Verlust: 4%.	Unter reinem Wasser kann die Verbindung nicht gut untersucht werden, da sie sich schon beim Werfen auf Eis zersetzt. Dafür ergab die Reaktion unter wässerigem Alkohol, der unter —15° abgekühlt war: Trinitroäthan: nichts Nitroform: 100%.
In fast absolutem Methyl- und Äthylalkohol bei —10° bis —15° langsam reagierend. Nach ca. 1 Stunde: Trinitroäthan: fast quantitativ Nitroform: in kleiner Menge.	Unter fast absolutem Methyl- und Äthylalkohol bei etwa —10° sich langsam zersetzend. Nach etwa 1 Stunde: Trinitroäthan: nichts Nitroform: fast 100%.
In absolutem Äther. Zwischen 0° und 6°: Reaktion nach einigen Minuten vollendet. Wässeriges Extrakt sehr schwach gelb und sehr schwach sauer (Nitroform). Rückstand im Äther: reines Trinitroäthan; und zwar: Trinitroäthan: fast 100% Nitroform: Spuren.	Unter absolutem Äther, Benzol und Ligroïn sind die Kristalle auch über 0° kurze Zeit beständig; sie zersetzen sich unter diesen Flüssigkeiten bei etwa +6° plötzlich, aber nicht explosionsartig. Wegen der völligen Abwesenheit von Wasser gar keine Verseifung, sondern nur Isomerisation des Aci-Esters, also: Trinitroäthan: 100% Nitroform: nichts.

Diese Versuche zeigen also evident: die feste Verbindung ($CN_3O_6Ag \cdot 2CH_3J$) reagiert zwar bei Ausschluß von Wasser ebenso, wie das gelöste Gemisch ($CN_3O_6Ag + 2CH_3J$), liefert also ebenfalls glatt Trinitroäthan; bei Anwesenheit von Wasser reagiert sie aber abweichend; während das Gemisch auch dann fast nur Trinitroäthan liefert, bildet die Verbindung quantitativ Nitroform und zwar als Verseifungsprodukt des primär entstehenden Aci-Nitroformesters.

Reaktionen zwischen Jodäthyl, Benzyljodid, Allyljodid und Nitroformsilber.

Jodäthyl gab mit Nitroformsilber bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung langsamer als Jodmethyl eine Fällung von Jodsilber; das zugleich gebildete, noch nicht beschriebene Trinitropropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)_3$ bildete ein Öl von salpetrigsäure-ähnlichem Geruch, das nicht weiter untersucht wurde. Dagegen schied sich aus derselben Lösung ($CN_3O_6Ag + 2C_2H_5J$) bei -70^0 keine gelbe Doppelverbindung sondern höchstens (bei größerer Konzentration) festes farbloses Jodäthyl ab.

Dagegen entstand bei dieser tiefen Temperatur aus Benzyljodid die analoge Doppelverbindung, die jedoch noch unbeständiger war, als das Methyljodidprodukt, da sie sich augenblicklich an der Luft, selbst bei etwa -7^0 unter Explosion zersetzte.

Allyljodid reagierte analog wie Benzyljodid; die gelbe Doppelverbindung fiel bei -75^0 noch rascher aus, zersetzte sich aber auch noch rascher, so z. B. unter Äther schon bei -10^0. Die erhaltenen Trinitroderivate wurden nicht untersucht.

Lebenslauf.

Verfasser dieser Arbeit, Kenneth Somerville Caldwell, wurde am 19. Februar 1880 als Sohn des Professors W. P. Caldwell und seiner Ehefrau Agnes geb. Somerville in Wilmslow, Cheshire (England) geboren.

Im Jahre 1883 nach Worcester gezogen, wo sein Vater Besitzer und Vorsteher einer Knabenschule war, erhielt er daselbst bis zum 17. Lebensjahr seine Vorbildung. Im Jahre 1897 wurde er an der Universität London immatrikuliert, woselbst er 1899 das „Intermediate Bachelor of Science"-Examen bestand. Darauf bezog er die Universität Wales, Bangor, und vollendete dort im Jahre 1903 seine Studien als B. Sc.

Während des nächsten Jahres arbeitete er in wissenschaftlichen Untersuchungen als „Postgraduate" unter Leitung des Herrn Prof. Orton, gewann am Ende dieses Jahres den „Honours"-Grad mit „summa cum laude" und erhielt ein Forschungsstipendium.

Im Oktober 1904 bezog er die Universität Leipzig, wo er unter Leitung des Herrn Prof. Hantzsch, nach Absolvierung des Verbandsexamens, im chemischen Laboratorium seine Untersuchungen fortsetzte.

Er fühlt sich Herrn Prof. Hantzsch gegenüber zu bestem Dank verpflichtet, dem er auch an dieser Stelle Ausdruck verleihen möchte.